

Charakterentafeln als Ausdruck der Symmetrieeigenschaften von Molekülen und Kristallen

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT II

DER

UNIVERSITÄT ZÜRICH

VON

Alfred Niggli

von Grösch und Zürich

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. P. Niggli†



Zürich 1953

Dissertationsdruckerei Leemann AG

Charakterentafeln als Ausdruck der Symmetrieeigenschaften von Molekülen und Kristallen

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT II

DER

UNIVERSITÄT ZÜRICH

VON

Alfred Niggli

von Grösch und Zürich

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. P. Niggli†



Zürich 1953

Dissertationsdruckerei Leemann AG

Separatabdruck aus
„Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen“
Band 33, Heft 1, 1953



Charakterentafeln als Ausdruck der Symmetrieeigenschaften von Molekülen und Kristallen

Von *Alfred Niggli* (Zürich)

Inhalt

Einleitung	22
----------------------	----

I. Grundlagen der Punktsymmetriellehre

1. Der Symmetriebegriff; Decktransformationen und Symmetrieelemente .	23
2. Formen und Zyklengliederung.	25
3. Punktsymmetriegruppen, Systeme und Syngonien	27
4. Die Symmetrieeoperationen der Punktgruppen; Koordinatentafeln . . .	30
5. Die Korrelation in den kristallographischen Syngonien	41
6. Die Beziehung zwischen Form und Punktgruppe.	41

II. Translative Charaktere: Raumgruppen

7. Die Bedeutung der Charaktere; fixpunktfreie Operationen und Translationsgruppe	57
8. Systematik der Raumgruppen und Untergruppen	61
9. Form und Deutung der translativen Charakterentafeln	68
10. Die Tafeln der ein- bis dreidimensionalen Raumgruppen	75
11. Verwendungsmöglichkeiten bei der Strukturbestimmung	81

III. Rotative Charaktere: Schwingungssysteme

12. Symmetrieeigenschaften der Normalschwingungen; rotative Charakterentafeln	87
13. Freiheitsgrade der Schwingungsklassen und Auswahlregeln	89
14. Die symmetriebedingte Vieldeutigkeit in der Schwingungsspektroskopie. .	90

IV. Allgemeine Symmetriesätze

15. Die Isomorphie der translations- und rotationshaltigen Symmetrieeoperationen	92
16. Beispiele von Symmetriesätzen	96

V. Charaktere für physikalische Eigenschaften

17. Die Anzahl unabhängiger Konstanten einer Eigenschaft	99
18. Anwendung der Symmetrietheorie auf Moleküle und Kristalle	108
Schrifttum	112

Einleitung

Die Möglichkeiten einer Darstellung der Symmetrietheorie liegen zwischen zwei Grenzformen, welche durch abstrakte gruppentheoretische Formulierung einerseits und anschauliche Kombination von Symmetrieelementen andererseits gegeben sind. Während die erste Methode durch ihre Geschlossenheit besticht, erlaubt die zweite ohne mathematischen Aufwand eine unmittelbare Einsicht in die Bedeutung ihrer Ergebnisse. So ist es wohl kein Zufall, dass die Physik der ersten und die Kristallographie der zweiten Betrachtungsweise den Vorzug gegeben hat; allerdings beschränkte sich das Anwendungsgebiet im wesentlichen auf Punktgruppen etwa von Schwingungssystemen und auf die Raumgruppen der Kristalle.

Bei der Behandlung höherdimensionaler Räume versagt das Vorstellungsvermögen und damit die anschauliche Methode. Aber auch wenn man nicht über den dreidimensionalen Raum hinausgeht, wird mindestens für Berechnungen eine mathematische Formulierung erforderlich. Es scheint nun, dass die Verwendung von Symmetrieeformeln und Charakterentafeln einen zweckmässigen Mittelweg für die Darstellung der Symmetrietheorie abgibt. Ihre Erläuterung ist die Aufgabe der vorliegenden Arbeit. Zur Erfassung des gesamten Gebietes müssen sowohl gruppentheoretische wie kristallographische Begriffe und Gedankengänge nicht nur herangezogen, sondern gelegentlich auch erweitert und aufeinander abgestimmt werden. In verschiedenen Fällen wird dadurch eine Vereinheitlichung der Bezeichnungsweise nahegelegt. Jedenfalls rechtfertigt sich das geschilderte Vorgehen ausser durch seine Einfachheit vor allem damit, dass es manche Zusammenhänge in neuerartiger Weise beleuchtet.

Die Gliederung des Stoffes richtet sich nach der Deutung des Charakterenbegriffs. Noch ohne Charaktere kommt man im Teil I aus, wo die Punktsymmetrietheorie eine Darstellung vom Standpunkte der Zyklengliederung erfährt. Mit der Einführung translativer und rotativer Charaktere gelangt man weiter zur Beschreibung der komplexeren Symmetrie von Raumgruppen und Schwingungssystemen in den Teilen II und III. Anschliessend wird im Teil IV versucht, durch gemeinsame Symmetriesätze die zumindest formale Analogie von translativer und rotativer Deutung der Charaktere aufzuzeigen; für die Betrachtung der Symmetrie-

eigenschaften ist damit eine Verbindung zwischen den Gebieten der molekularen und kristallinen Systeme sowie ihrer Normalschwingungen hergestellt. Das kommt auch im Teil V zum Ausdruck, der die Anwendung von Charakteren höherer Ordnung auf physikalische Eigenschaften behandelt.

Auch an dieser Stelle möchte ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. NIGGLI, danken, und zwar sowohl für sein Interesse an dieser Arbeit wie überhaupt für seine Einführung in die Denkweise der Symmetriellehre.

I. Grundlagen der Punktsymmetriellehre

1. Der Symmetriebegriff; Decktransformationen und Symmetrieelemente

Der Begriff der Symmetrie ist schon nach mannigfaltigen Gesichtspunkten bestimmt worden. So unterstreicht etwa PASCAL in seiner geistreichen Erklärung die Bedeutung des Satzes vom zureichenden Grunde für die Symmetriellehre: „Symétrie, en ce qu'on voit d'une vue, fondée sur ce qu'il n'y a pas de raison de faire autrement“ (Fragment 28).

In der Mathematik wird ein Ausdruck „symmetrisch in $x, y, \dots$ “ genannt, wenn eine beliebige Vertauschung der Variablen $x, y, \dots$ seinen Wert nicht ändert. Diese Definition macht deutlich, dass die Auszeichnung einer symmetrischen Grösse stets willkürlich sein muss. Durch Symmetrieeigenschaften verknüpfte Elemente sind gleichwertig, und die Erfahrung zeigt denn auch, dass ihre gemeinsame und gleichartige Behandlung nicht nur eleganter wirkt, sondern meistens auch bequemer ist. Es lohnt sich immer, Symmetriebeziehungen nicht ohne zwingenden Grund zu zerstören, sie aber nach Möglichkeit auszunützen. Fasst man den Symmetriebegriff mit P. NIGGLI (19) als „Wiederholung von Gleichartigem, sei es, dass sich an ein und demselben Gegenstand ein Motiv bzw. Verhalten wiederholt, oder dass verschiedene Gegenstände weitgehend einander gleichgesetzt werden können“, so drängt sich eine geometrische Verwirklichung auf. Allerdings lassen sich je nach der Deutung des Wortes „gleichartig“ verschiedene Symmetriesysteme im Sinne von K. L. WOLF (38) aufstellen. Die folgenden Ausführungen beschränken sich durchwegs auf den Fall ununterscheidbar gleicher Elemente.

Als Symmetrie- oder Deckoperationen bezeichnet man diejenigen Operationen, welche aus einem vorgegebenen Element symmetrische Elementensysteme erzeugen oder, was auf dasselbe hinausläuft, ein solches System mit sich selbst zur Deckung bringen. Ihre Gesamtheit bildet in jedem Falle eine Gruppe, denn

jedem geordneten Paar von nacheinander ausgeführten Symmetrieoperationen entspricht eindeutig wieder einer Symmetrieoperation;

die Verknüpfung der Operationen ist assoziativ (nicht aber im allgemeinen kommutativ);

als Einheitsselement ist die Trivialoperation der Identität vorhanden;

zu jeder Symmetrieoperation gibt es eine und nur eine inverse Operation.

In geometrischer Betrachtungsweise lässt sich jede Deckoperation als lineare orthogonale Koordinatentransformation auffassen und durch eine zugehörige Transformationsmatrix beschreiben. Man kann nun die Symmetrieoperationen nach zwei verschiedenen Gesichtspunkten einteilen. Einmal können den Operationen, welche mindestens einen Punkt im Raume fest lassen, die fixpunktfreien Operationen, welche Translationen enthalten, gegenübergestellt werden. Oder es können je nachdem, ob die Determinante der Transformationsmatrix den Wert $+1$ oder -1 annimmt, die orientierungserhaltenden Operationen I. Art von den Operationen II. Art unterschieden werden, welche die Reihenfolge der Koordinatenachsen vertauschen.

Für den dreidimensionalen Raum ergeben sich, wenn man von den im Teil II zu behandelnden fixpunktfreien Operationen der Verschiebung, Schraubung und Gleitspiegelung vorläufig absieht, die folgenden Punktsymmetrieoperationen:

Drehung	Drehspiegelung	Drehinversion
$\begin{vmatrix} \cos \varphi & \mp \sin \varphi & 0 \\ \pm \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \cos \varphi & \mp \sin \varphi & 0 \\ \pm \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -\cos \varphi & \pm \sin \varphi & 0 \\ \mp \sin \varphi & -\cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$

Dabei ist die c-Achse des rechtwinkligen Koordinatensystems in die durch die Operation ausgezeichnete Richtung gelegt. Die Matrizen für beliebige Lage des Bezugssystems werden erhalten, indem man zweimal mit analogen Matrizen transformiert, die den EULERSchen Drehungen um die a- und b-Achse entsprechen. Aus den angegebenen Transformationsmatrizen geht hervor, dass nur die reinen Drehungen Operationen I. Art sind. Eine Drehung um ein ganzzahliges Vielfaches von 2π liefert die Einheitsmatrix der Identitätstransformation. Die Operationen II. Art enthalten als Spezialfälle für die Drehung um ein ganzzahliges Vielfaches von 2π oder π die Inversion und die Spiegelung. An sich könnte man übrigens wegen der Beziehungen zwischen Drehinversion und Drehspiegelung auf eine dieser beiden Operationsarten verzichten.

Zur Veranschaulichung wird für jede Operation ein zugehöriges Symmetrieelement definiert als der geometrische Ort aller Punkte, deren Koordinaten gegenüber der Transformation invariant sind. Im n-dimensionalen Raum wird die Lage eines Punktes durch n linear unabhängige Koordinaten beschrieben; von der uneigentlichen Operation der Identität abgesehen, werden also den Symmetrieelementen selbst 0 bis

$n - 1$ Dimensionen zukommen. Um eine einheitliche Bezeichnungsweise zu gewährleisten, soll im folgenden von der Spiegelung an einem $(n - 1)$ -dimensionalen, der Drehung um ein $(n - 2)$ -dimensionales und der Inversion an einen $(n - 3)$ -dimensionalen Element gesprochen werden. Dann sind als Punktsymmetrieelemente möglich

- im R^I Spiegelpunkte,
- im R^{II} Drehpunkte und Spiegelgeraden,
- im R^{III} Inversionspunkte (Symmetriezentren), Drehachsen bzw. Drehinversions- oder Drehspiegelachsen, und Spiegelebenen.

Gegenüber Drehinversionen und Drehspiegelungen sind zwar im allgemeinen nur die Koordinaten eines Punktes invariant, doch ist zur Beschreibung der Operation ausser diesen Drehinversions- oder Drehspiegelzentren auch die Achsenrichtung anzugeben.

2. Formen und Zyklengliederung

Ist n die kleinste positive ganze Zahl, für welche die n -te Potenz einer Transformationsmatrix mit der Einheitsmatrix identisch wird, so führt eine n -malige Ausführung der Symmetrieoperation erstmals den ganzen Raum in seine Ausgangslage zurück. n wird als die Ordnung der Operation bezeichnet. Um den fixpunktfreien Operationen der Raumgruppen ebenfalls eine Ordnung zuschreiben zu können, wird diese Betrachtungsweise im Teil II etwas abgeändert werden müssen. Werden aber nur Symmetrieoperationen, die mindestens einen Punkt im Raume fest lassen, zu einer Punktgruppe kombiniert, so haben sie wenigstens einen Fixpunkt gemeinsam. Sämtliche Symmetrieelemente schneiden sich also in einem Punkt, dem Hauptsymmetriepunkt. Es liegt nahe, ihn zum Nullpunkt des Bezugssystems zu wählen; immerhin können dabei f Freiheitsgrade auftreten, wenn der Schnitt sämtlicher Symmetrieelemente selbst f -dimensional wird. Die Anzahl N der verschiedenen Symmetrieoperationen als Gruppenelemente definiert die Ordnung der Gruppe. Da die einzelnen Operationen zyklische Untergruppen erzeugen, sind ihre Ordnungen n Teiler von N .

Als Form wird ein Komplex von allen unter sich gleichwertigen geometrischen Elementen bezeichnet. Bei gegebener Symmetrie ist die Form also durch eines ihrer Elemente bestimmt. Für allgemeine Lage der Z Formenelemente gegenüber den Symmetrieelementen gibt es ausser der Identität keine Symmetrieoperation, die ein Einzelement in sich

selbst überführen würde, und die Zähligkeit Z der Form entspricht der Gruppenordnung N . Liegen aber die Elemente einer speziellen Form auf Symmetrieelementen, so haben sie der Symmetriebedingung der durch die zugehörigen Symmetrieoperationen gebildeten selbständigen Untergruppe zu genügen, und die Ordnung dieser Untergruppe setzt als geometrische Wertigkeit w die Zähligkeit der Form auf $Z = \frac{N}{w}$ her-
unter. Zugleich sinkt die Zahl der Freiheitsgrade unter die Dimensions-
zahl des Raumes.

Im R^{III} etwa sind, je nachdem es sich beim erzeugenden Element um einen Punkt xyz , eine Richtung $[uvw]$ oder eine Fläche (hkl) handelt, folgende Arten von Formen möglich:

$\langle xyz \rangle$	Punktform, Punktner
$\langle [uvw] \rangle$	Kantenform, Kantner
$\langle (hkl) \rangle$	Flächenform, Flächner.

Im R^{II} kommen nur Punktner und Kantner, im R^I nur Punktner vor.

Als Grundlage für manche Berechnungen, etwa von Isomerenzahlen, ist die von G. POLYA (30) eingeführte und von P. NIGGLI (22) weiter aus-
gebaute Zyklengliederung angemessen. Es ist zwar üblich, eine Symmetrie-
gruppe nur durch die Angabe einer Mindestzahl von erzeugenden Opera-
tionen zu beschreiben; in die Rechnung gehen aber alle N Operationen
ein. Die Zyklendarstellung verbindet nun eine vollständige Aufzäh-
lung der Symmetrieoperationen mit einer Beschreibung der Form. Einen
Zyklus bezüglich einer herausgegriffenen Symmetrieoperation bilden
diejenigen Formenelemente, die durch wiederholte Ausführung der Opera-
tion ineinander übergeführt werden. Ihre Anzahl definiert die Ordnung
des Zyklus.

Es sind nun folgende drei Fälle zu unterscheiden:

a) Keine Formenelemente liegen auf dem zur betrachteten Operation gehö-
rigen Symmetrieelement. Dann ist die Zyklensymbol gleich der Ordnung n der
Operation, und die Z -zählige Form zerfällt bezüglich der Operation in $p = \frac{Z}{n}$ gleich-
wertige Zyklen. Dieser Tatbestand findet seinen Ausdruck im Zyklensymbol
 F_n^p . F bedeutet eine beliebige Symmetrieoperation; soll unterschieden werden, so
schreibt man f für Drehung, s für Drehinversion und s' für Drehspiegelung. Als
Index steht die Zyklensymbol, als Exponent die Zyklensymbol.

b) Sämtliche Formenelemente liegen auf dem betrachteten Symmetrieele-
ment. Die Zyklen sind ebenfalls gleichwertig, aber im Symbol F_m^q wird die Zyklens-
ymbol $m = 2$, wenn bei Drehinversion oder Drehspiegelung die Formenelemente
auf der Achse, nicht im Zentrum liegen; in allen übrigen Fällen führt die Operation
jedes Element in sich selbst über, und die Zyklensymbol wird $m = 1$. Die Zyklens-
ymbol ergibt sich entsprechend zu $q = \frac{Z}{2}$ bzw. $q = Z$.

c) Von den Z Formenelementen liegen r auf dem betrachteten Symmetrieelement. Jetzt zerfällt die Form bezüglich der Operation in zweierlei ungleichwertige Zyklen von verschiedener Ordnung. Das zusammengesetzte Zyklenymbol $F_n^p F_m^q$ ist als Produkt aufzufassen. n ist wieder die Ordnung der Operation, und für m gilt das unter b) gesagte. Die Exponenten werden zu $p = \frac{Z-r}{n}$ und $q = \frac{r}{m}$ erhalten. Insgesamt gilt natürlich $pn + qm = Z$. Man sieht, dass die einfachen Zyklen symbole aus den zusammengesetzten als Spezialfall hervorgehen, wenn einer der Exponenten verschwindet.

Die durch die Gruppenordnung N dividierte Summe der Zyklen symbole für alle N Symmetrieeoperationen bildet die Symmetrieeformel. Da die Operationen, die zu gleichwertigen Zyklen eines Symmetrieelementes oder gleichwertiger Symmetrieelemente gehören, im gruppentheoretischen Sinne eine Klasse konjugierter Elemente bilden, können sie in der Symmetrieeformel zusammengefasst werden. Dazu schreibt man ihr Zyklen symbol nur einmal hin und versieht es dafür mit einem entsprechenden Koeffizienten. Wird nicht zwischen den Operationsarten unterschieden, so vereinigt man darüberhinaus alle gleichartigen F -Symbole auf diese Weise. Die Symmetrieeformel ist charakteristisch für Form und Punktsymmetriegruppe. Vieldeutigkeit ergibt sich stets bezüglich der Stellung einer Form, und bei Verwendung der allgemeinen F -Symbole gelegentlich auch bezüglich der Punktgruppe. Anordnungen, denen trotz Verknüpfung durch verschiedene Symmetrie die gleiche allgemeine Symmetrieeformel zukommt, werden isozyklisch genannt.

Nun rechtfertigt es sich auch, Drehinversionen und Drehspiegelungen nebeneinander als Symmetrieeoperationen zu verwenden. Ist nämlich für einen Drehwinkel φ die Achsenzähligkeit $\frac{2\pi}{\varphi}$ ganzzahlig, aber nicht durch 4 teilbar, so unterscheidet sie sich bei beiden Operationsarten um den Faktor 2. Man kann dann einheitlich die Operation mit dem höheren Wert benützen, weil für sie die Achsenzähligkeit der Ordnung entspricht. So wird etwa die Spiegelung durch s_2 und die Inversion durch s_2' dargestellt.

3. Punktsymmetriegruppen, Systeme und Syngonien

Für die Punktgruppen, die durch geeignete Kombination von (translationsfreien) Symmetrieeoperationen entstehen, kommen zunächst folgende Einteilungsmöglichkeiten in Frage:

- nach der Dimensionszahl des betrachteten Raumes; hier soll nur auf die anschaulich darstellbaren 1- bis 3-dimensionalen Gruppen eingegangen werden;
- nach der Zahl der Operationen in Gruppen endlicher oder unendlicher Ordnung;
- nach dem Fehlen bzw. Auftreten von (mit einer nicht in die Achsenrichtung fallenden Translation unverträglichen) Operationen der Ordnung 5 oder > 6 in kristallographische und nichtkristallographische Gruppen;

nach dem Fehlen oder Vorhandensein von Operationen II. Art in reine Drehungsgruppen und Gruppen II. Art;
speziell im R^{III} nach dem Auftreten keiner, einer oder mehrerer durch Operationen der Ordnung < 2 ausgezeichneten Richtungen in mono- bis digonale, wirtelige und isometrische Gruppen; dabei können die Gruppen mit 1- oder 2-zähliger Hauptachse auch als Spezialfälle zu den wirteligen gerechnet werden.

In Erweiterung der in der Kristallographie üblichen Bezeichnungsweise werden Gruppen, die gleiche wesentliche Elemente (höherer Ordnung) enthalten, zu Systemen zusammengefasst. Eine schärfere Definition des Systemsbegriffs hat von den zur Beschreibung verwendeten, der Symmetrie angepassten Koordinatensystemen auszugehen; im Teil II wird das am Elementarbereich der Raumgruppen deutlich. Die höchstsymmetrische Gruppe eines solchen Systems, die Holoedrie, lässt sich durch gesetzmässige Unterdrückung von Elementen zu den Meroedrien abbauen; diese sind als Hemiedrien von der Ordnung $N/2$, als Tetartoedrien von der Ordnung $N/4$, wenn N die Ordnung der Holoedrie bedeutet. Untergruppen der Holoedrie mit einem Index 3 oder > 4 können dem System nicht mehr angehören, solche mit dem Index 2 oder 4 müssen es nicht.

Eine Übersicht über die dreidimensionalen Punktgruppen ist von W. NOWACKI (27) gegeben worden. In der folgenden Zusammenstellung sind sämtliche Punktsymmetriegruppen des R^I , R^{II} und R^{III} in ihre Systeme gegliedert aufgeführt. Die Bezeichnungsweise schliesst sich an die der Kristallklassen an; insbesondere entsprechen die Symbole der linearen und ebenen Gruppen einem Schnitt des betrachteten Raumes mit den Symmetrieelementen der analogen dreidimensionalen Gruppe.

A. Punktgruppen endlicher Ordnung:

- I. Eindimensionaler Raum: nur ein System (Holoedrie C_s , Hemiedrie C_1).
- II. Zweidimensionaler Raum: nur n -gonale Systeme (Holoedrie C_{nv} , Hemiedrie C_n).
- III. Dreidimensionaler Raum:
 - a) Wirtelig: n -gonale Systeme (Holoedrie D_{nh} für $n \equiv 0 \pmod{2}$ bzw. D_{nd} für $n \equiv 1 \pmod{2}$), Hemimorphie C_{nv} , Enantiomorphie D_n , Paramorphie C_{nh} für $n \equiv 0 \pmod{2}$ bzw. C_{ni} für $n \equiv 1 \pmod{2}$), Hemiedrie II. Art nur D_{2d}^n für $n \equiv 0 \pmod{4}$ bzw. D_{2h}^n für $n \equiv 2 \pmod{4}$), Tetartoedrie (I. Art) C_n , Tetartoedrie II. Art nur S_n für $n \equiv 0 \pmod{4}$ bzw. C_{2h}^n für $n \equiv 2 \pmod{4}$).
 - b) Speziell für $n=2$ oder 1: drei Systeme.
 1. Orthorhombisches System (Holoedrie D_{2h} , Hemimorphie C_{2v} , Hemiedrie D_2).

2. Monoklines System (Holoedrie C_{2h} , Hemimorphie C_2 , Hemiedrie C_s).
3. Triklines System (Holoedrie C_i , Hemiedrie C_1).
- c) Isometrisch: zwei Systeme.
 1. Kubisches System (Holoedrie O_h , Enantiomorphie O , Hemimorphie T_d , Paramorphie T_h , Tetartoedrie T).
 2. Ikosaedrisches System (Holoedrie I_h , Hemiedrie I).

B. Punktgruppen unendlicher Ordnung:

- I. Eindimensionaler Raum: keine.
- II. Zweidimensionaler Raum: System der Kreisgruppen (Holoedrie $C_{\infty v}$, Hemiedrie C_{∞}).
- III. Dreidimensionaler Raum:
 - a) Wirtelig: System der Zylindergruppen (Holoedrie $D_{\infty h}$, Hemimorphie $C_{\infty v}$, Enantiomorphie D_{∞} , Paramorphie $C_{\infty h}$, Tetartoedrie C_{∞}).
 - b) Isometrisch: System der Kugelgruppen (Holoedrie K_h , Hemiedrie K).

Kristallographisch sind nur Punktgruppen endlicher Ordnung, und zwar das System des R^I , im R^{II} die Gruppen der n -gonalen Systeme mit $n = 1, 2, 3, 4, 6$, und im R^{III} von den wirteligen die tri-, tetra- und hexagonalen sowie die unter b) aufgeführten mono- und digonalen, und schliesslich von den isometrischen die kubischen Gruppen.

Treibt man nun den Abbau der Symmetrie über das System hinaus weiter, so gelangt man zum übergeordneten Begriff der Syngonie, den E. S. FEDOROW eingeführt hat. Die zu einer holoedrischen Gruppe gehörige Syngonie umfasst die Gesamtheit der in ihr enthaltenen Untergruppen, die uneigentlichen inbegriffen. Während alle Gruppen eines Systems üblicherweise in derselben Aufstellung beschrieben werden, erweist es sich im Rahmen der Syngonie als zweckmässig, auch Bezugssysteme in andern sinnvollen Aufstellungen zu verwenden. Damit wird die Möglichkeit gegeben, Pseudosymmetrien und Deformationen in ihrem Zusammenhang zu überblicken; Beispiele für diese Betrachtungsweise finden sich bei P. NIGGLI (19, 20).

Sämtliche ebenen Punktgruppen gehören der Syngonie von $C_{\infty v}$ an; im R^{III} sind die isometrischen Gruppen Glieder der Syngonie von K_h und die wirteligen Glieder der zylindrischen Syngonie, die aber ihrerseits auch zur Kugelsyngonie gehört. Beschränkt man sich auf die endlichen Gruppen, so ist allgemein die n -gonale Syngonie in allen m -gonalen Syngonien mit $m \equiv 0 \pmod{n}$ enthalten. Die kubische Syngonie enthält auch die tri- und tetragonale, die ikosaedrische die tri- und pentagonale. Dadurch überschneiden sich die kubische und hexagonale, die ikosaedrische und hexagonale bzw. dekgonale Syngonie.

Die von einer Punktgruppe und ihren Nebengruppen bezüglich einer Holoedrie erzeugten Formen ergänzen sich zur holoedrischen Form. Sind die Einzelformen meroedrisch, so werden sie zueinander korrelat genannt; wird der Zusammenhang über das System hinaus verfolgt, so spricht man von hypokorrelaten Formen. Natürlich kann man auch umgekehrt vorgehen und den Zerfall einer Form in gleichwertige (hypo-) korrelate Formen betrachten. Beispielhaft soll die Korrelation in den kristallographischen Syngonien des R^{III} im Abschnitt 5 vollständig behandelt werden.

4. Die Symmetrieeoperationen der Punktgruppen; Koordinatentafeln

Die in der Kristallographie verwendeten Symbole nach SCHOENFLIES oder HERMANN-MAUGUIN beschreiben die Punktgruppen durch einen Satz von im allgemeinen willkürlich ausgewählten erzeugenden Symmetrieelementen. Es wurde aber schon darauf hingewiesen, dass für Berechnungen eine vollständige Aufzählung der Symmetrieeoperationen notwendig ist. Diese Aufzählung wird durch die Glieder der im Abschnitt 2 erläuterten Symmetrieeformel gegeben, doch muss die Formel noch von der Form unabhängig gemacht werden. Das geschieht dadurch, dass man sie für eine Form allgemeiner Lage aufstellt und die Exponenten der Glieder weglässt. Es bleiben dann nur einfache Zyklensymbole übrig, und die Ordnung ist für Zyklus und Operation dieselbe. So liest man aus der verallgemeinerten F-Symmetrieeformel sofort Anzahl und Ordnungen der Symmetrieeoperationen ab; aus der speziellen (f, s, s' unterscheidenden und die Klassenzugehörigkeit berücksichtigenden) Formel sind ausserdem Art und Gleichwertigkeit der Operationen unmittelbar ersichtlich.

Die Symmetrieeformeln von Gruppen unendlicher Ordnung enthalten naturgemäss unendlich viele Glieder. Zur Aufstellung der Formeln für endliche Gruppen hingegen kann man einige Gesetzmässigkeiten ausnützen. Zunächst sind die Ordnungen der in einer Operation von der Ordnung n enthaltenen Untergruppen ganzzahlige Teiler von n. Bezeichnet man mit $\{F_n\}$ die Gesamtheit der in diesem Sinne zu F_n gehörigen Operationen, so gewinnt man die Glieder der Symmetrieeformel durch Auflösung des n-zähligen Symmetrieelementes in seine Unter-elemente. Die Zahlentheorie liefert dafür die Beziehungen

$$\begin{aligned} \{f_n\} &= \sum_i p_i f_{x_i}, & \text{und für } n \equiv 0 \pmod{2} \\ \{s_n\} &= \{f_n\} + \sum_j p_j s_{x_j}, & \{s'_n\} = \{f_n\} + \sum_j p_j s'_{x_j}. \end{aligned}$$

Darin durchläuft x_i alle ganzen Zahlen von 1 bis n, für welche $n \equiv 0 \pmod{x_i}$ wird. p_i ist die Anzahl der zu x_i primen Zahlen $\leq x_i$, nämlich aus der Zerlegung in Potenzen von Primfaktoren

$$x_i = \prod_k (a_k^\alpha k)_i \quad \text{nach EULER} \quad p_i = x_i \prod_k \left(1 - \frac{1}{a_k}_i\right).$$

Ähnlich durchläuft x_i alle ganzen Zahlen von 1 bis n , für welche $n \equiv 0 \pmod{x}$ ~~$\equiv 0$~~ $\pmod{2x}$ wird; daraus erhält man p_i in derselben Weise wie p_i aus x_i . Berücksichtigt man noch, dass jede Operation nur einmal gezählt werden darf, auch wenn sie bei der Auflösung mehrerer übergeordneter Operationen in Erscheinung tritt, so wird die Formel einer Gruppe von der Ordnung N genau N Symmetrieeoperationen enthalten.

Allgemein kommen für eine gegebene Ordnung n die folgenden Symmetrieeoperationen in Frage:

- im R^I für $n = 1$ f_1 , für $n = 2$ s_2 ;
- im R^{II} für $n = 2$ f_2 oder s_2 , für $n \neq 2$ f_n ;
- im R^{III} für $n \equiv 1 \pmod{2}$ f_n , für $n \equiv 2 \pmod{4}$ f_n oder s_n oder s'_n ,
für $n \equiv 0 \pmod{4}$ f_n oder s_n ($=s'_n$).

In Tabelle 1 sind die Anzahlen und Klassenzahlen der Symmetrieeoperationen verschiedener Ordnung für alle endlichen dreidimensionalen Gruppen zusammengestellt. Für die bei den n -gonalen Gruppen auftretende Grösse g ist 1, wenn $n \equiv 0 \pmod{2}$, bzw. 0, wenn $n \equiv 1 \pmod{2}$, einzusetzen. Nach der üblichen Bezeichnungsweise sind die Symbole S_n nur für $n \equiv 0 \pmod{4}$, $D_{\frac{n}{2}d}$ nur für $n \equiv 0 \pmod{2}$, und C_{ni} nur für $n \equiv 1 \pmod{2}$ sinnvoll. Als zweckmässig erweist sich eine Zusammenfassung der Punktgruppen zu den mit römischen Ziffern bezeichneten Kolonnen.

Die entsprechenden Werte für die ebenen Gruppen können ebenfalls aus der Tabelle 1 abgelesen werden, und zwar für C_n unter I., für C_{nv} unter II. wie bei den dreidimensionalen wirteligen Gruppen. Im R^I schliesslich erhalten C_1 und C_s die Symmetrieeformeln $1 F_1$ bzw. $1 F_1 + 1 F_2$. Damit lassen sich aus diesen Angaben die verallgemeinerten Symmetrieeformeln aller Punktgruppen endlicher Ordnung aufstellen; ebenso ist ersichtlich, welche Gruppen im Sinne von S. 27 isozyklisch sind. Im Falle der kristallographischen Punktgruppen etwa zeigt sich, dass die Werte folgender Kolonnen in der Tabelle zusammenfallen: II. und II'. für $n = 1$ mit I. für $n = 2$, III. für $n = 1$ mit II. und II'. für $n = 2$, II'. für $n = 3$ mit I. für $n = 6$, III. für $n = 3$ mit II. für $n = 6$. Daraus leitet man ab, dass sich die 2 kristallographischen Punktgruppen des R^I in 2, die 10 des R^{II} in 9, und die 32 des R^{III} in 18 Typen von isozyklischen Gruppen gliedern.

Im Hinblick auf die spätere Einführung der Charakterentafeln muss noch eine andere Art der Darstellung betrachtet werden. Bei geeigneter, d. h. symmetriegerechter Wahl des Bezugssystems (etwa wie in der Kristallographie üblich) lässt sich nämlich für alle Punktgruppen die

Tabelle 1. *Symmetrioperationen der dreidimensionalen Punktgruppen*

a) wirtelig (inkl. 1- und 2-gonal)		I. C_n, S_n	II. $C_{nv}, D_n, D_{\frac{n}{2}d}$	II'. C_{nh}, C_{ni}	III. D_{nh}
Zahl der	F_1	1	1	1	1
	F_2	g	n+g	1+2g	2n+1+2g
	$F_x, x > 2$	n-1-g	n-1-g	2n-2-2g	2n-2-2g
total = Gruppenordnung:		n	2n	2n	4n
Klassen von	F_1	1	1	1	1
	F_2	g	1+2g	1+2g	3+4g
	$F_x, x > 2$	$\frac{1}{2}(n-1-g)$	$\frac{1}{2}(n-1-g)$	n-1-g	n-1-g
total = Klassenzahl:		$\frac{1}{2}(n+1+g)$	$\frac{1}{2}(n+3+3g)$	n+1+g	n+3+3g

b) isometrisch		Ia. T	Ib. T_h	Ib'. T_d, O	Ic. O_h	IIa. I	IIb. I_h
Zahl der	F_1	1	1	1	1	1	1
	F_2	3	7	9	19	15	31
	F_3	8	8	8	8	20	20
	F_4	—	—	6	12	—	—
	F_5	—	—	—	—	24	24
	F_6	—	8	—	8	—	20
	F_{10}	—	—	—	—	—	24
total = Gruppenordnung:		12	24	24	48	60	120
Klassen von	F_1	1	1	1	1	1	1
	F_2	1	3	2	5	1	3
	F_3	1	1	1	1	1	1
	F_4	—	—	1	2	—	—
	F_5	—	—	—	—	2	2
	F_6	—	1	—	1	—	1
	F_{10}	—	—	—	—	—	2
total = Klassenzahl:		3	6	5	10	5	10

Zuordnung der Punktkoordinaten, Flächen- oder Richtungsindices einer Form zu den einzelnen Symmetrioperationen sehr übersichtlich gestalten. Dazu fasst man jene Operationen, welche für sich genommen nur Vorzeichenwechsel ohne Änderung der absoluten Beträge zur Folge haben, mit der Identitätsoperation zu einer Grundeinheit als Untergruppe zusammen; im R^n mit $n > 1$ werden durch ihre Nebengruppen nach Bedarf ähnliche Einheiten gebildet. Die n linear unabhängigen Koordinaten bzw. Indices des R^n ermöglichen 2^n verschiedene Vorzeichenkombinationen. Insbesondere enthalten die Grundeinheiten

- im R^I die $2^1 = 2$ Operationen von C_2 ,
 im R^{II} die $2^2 = 4$ Operationen von C_{2v} ,
 im R^{III} die $2^3 = 8$ Operationen von D_{2h} .

Schreibt man nun jede Symmetrieeoperation mit dem zugehörigen Koordinaten- n -Tupel auf eine Zeile, so kann man weiter je die beiden Operationen, die jede Ausgangskoordinate in zwei Koordinaten von entgegengesetztem Vorzeichen überführen, paarweise zu einer Doppelzeile zusammenfügen. Man erhält so im R^n für jede Einheit eine Tafel (Koordinatentafel oder Indicestafel) von $2^{(n-1)}$ Doppelzeilen. Diese Zahl stimmt für $n=1$ und $n=2$ mit der Dimensionszahl überein; im R^{III} nimmt man diejenige Doppelzeile, welche in der Grundeinheit die Identitätsoperation enthält, heraus und kommt so ebenfalls auf drei Doppelzeilen in der Tafel. Da andererseits im R^n die Spaltenzahl, d. h. die Anzahl der linear unabhängigen Bestimmungsstücke, n beträgt, nimmt die Tafel dann die Form einer n -reihigen quadratischen Matrix an. Sie bildet die Leerform für die Charakterentafeln im Teil II, wo die Zweckmässigkeit dieser Darstellungsweise erst völlig deutlich wird.

Zur Abklärung der Frage, auf wie viele Tafeln sich die Operationen einer Punktgruppe endlicher Ordnung verteilen, geht man am besten von denjenigen (im allgemeinen holoedrischen) Gruppen aus, welche die von den Operationen der Grundtafel gebildete Gruppe als Untergruppe enthalten. Die Ordnung N solcher Gruppen — es sind im R^I C_2 , im R^{II} C_{nv} mit $n \equiv 0 \pmod{2}$, im R^{III} D_{nh} mit $n \equiv 0 \pmod{2}$, T_h , O_h , I_h — ist stets durch die Zeilenzahl einer Tafel — im R^I 2, im R^{II} 4, im R^{III} 8 — teilbar. Da die genannten Gruppen die zu sämtlichen Zeilen einer Tafel gehörigen Operationen umfassen, wird die Anzahl der zur Beschreibung von Gruppen ihres Systems notwendigen Tafeln im R^I $N/2=1$, im R^{II} $N/4=\frac{n}{2}$, und im R^{III} $N/8$, also $\frac{n}{2}$ für D_{nh} , 3 für T_h , 6 für O_h und 15 für I_h . Insbesondere werden Gruppen mit Hauptoperationen von ungerader Ordnung, d. h. p -gonale Gruppen mit $p \equiv 1 \pmod{2}$, durch ebenso viele Tafeln beschrieben wie die $2p$ -gonalen Gruppen mit den entsprechenden Operationen von doppelter Ordnung. So sind allgemein der Gesamtheit der zu einem System gehörigen Punktgruppen dieselben Tafeln zugeordnet, nur fällt für die Meroedrien ein Teil der Zeilen gesetzmässig aus.

In ähnlicher Weise lassen sich diese Überlegungen hinsichtlich der Überschriften der Tafeln durchführen. Sie enthalten die Grössen (Punktkoordinaten, Flächen- oder Richtungsindices), auf welche durch die Operationen der Tafel alle möglichen Vorzeichenwechsel ausgeübt werden. Nun liefert etwa im R^{III} jede p -zählige Achse mit $p \equiv 1 \pmod{2}$ genau p verschiedene Überschriften, die nicht durch Vorzeichenwechsel allein auseinander hervorgehen können. Eine q -zählige Achse mit $q \equiv 0 \pmod{2}$ dagegen schliesst eine Digyre als Unterachse in sich, deren Decktransformation nur Vorzeichenwechsel zur Folge hat; es gehören ihr demnach $\frac{q}{2}$ verschiedene Überschriften zu. Bei der Kombination von Achsen ver-

schiedener Zähligkeit ergibt sich allgemein, dass die Zahl der zur Beschreibung erforderlichen Tafeln gleich dem Produkt aus den ungeraden und den halbierten geraden Zähligkeiten ist.

Nach den getroffenen Festsetzungen nehmen nun die Tafeln folgende Form an:

im R^I	im R^{II}	im R^{III}
$\sigma_1 \mid +$	$\sigma_1 \mid ++$	$\sigma_1 \mid +++$
$\sigma_2 \mid -$	$\sigma_2 \mid --$	$\alpha_1 \mid -++$
	$\tau_1 \mid -+$	$\alpha_2 \mid +--$
	$\tau_2 \mid +-$	$\beta_1 \mid +-+$
		$\beta_2 \mid -+-$
		$\gamma_1 \mid +++$
		$\gamma_2 \mid ---$
		$\sigma_2 \mid ---$

Dabei sind nur die Vorzeichenwechsel angegeben, die auf die als Überschriften zu setzenden Grössen ausgeübt werden; die Bezeichnung der Zeilen erfolgt durch griechische Buchstaben. Quadratische Matrizen, die für den $R^I\sigma$, für den $R^{II}\sigma$ und τ , und für den $R^{III}\alpha, \beta$ und γ als Doppelzeilen enthalten, bilden so das Schema für die Koordinaten- und Indices-tafeln und später auch die Leerform für die Charakterentafeln. Im Falle des R^{III} ist die Aufteilung von σ auf je eine Kopf- und Endzeile aus der Darstellung ersichtlich.

Geht man bei der Ableitung vom R^I aus, so wird durch Hinzunahme einer zweiten Dimension die Zeile σ_1 in σ_1 und τ_2 , die Zeile σ_2 in σ_2 und τ_1 aufgespalten. Dementsprechend stehen im R^{II} die Zeilen dieser beiden Paare in der Beziehung C_8 zueinander. Nimmt man nun die dritte Dimension hinzu, so ergibt sich in ähnlicher Weise die Aufspaltung von σ_1 in σ_1 und γ_1 , von τ_2 in α_2 und β_1 , von σ_2 in σ_2 und γ_2 , und von τ_1 in α_1 und β_2 . Dadurch stehen im R^{III} die Zeilen $\sigma_1, \alpha_2, \beta_1, \gamma_1$ einerseits und $\sigma_2, \alpha_1, \beta_2, \gamma_2$ andererseits zueinander in der Beziehung C_{2v} . Es sei noch darauf hingewiesen, dass die Verteilung einer Elementenmannigfaltigkeit auf verschiedene Tafeln eine der Möglichkeiten darstellt, sie in hypokorrelate Formen aufzulösen. Das folgt aus der Verknüpfung der Grössen sämtlicher Tafeln im R^{II} und R^{III} durch die Symmetrioperationen von C_{2v} bzw. D_{2h} .

Um nun jeder einzelnen Zeile eindeutig eine Symmetrioperation zuzuordnen, werden die verschiedenen Koordinatentafeln, die zur Verwendung gelangen, durch die in der Zeile σ_1 einzusetzenden Punktkoordinaten als Überschrift gekennzeichnet. Dann führt die zu irgendeiner Zeile ζ gehörige Operation den Ausgangspunkt x bzw. x, y bzw. x, y, z .

d. h. den Punkt mit der Überschrift der Grundtafel als Koordinaten, in den Punkt mit den Koordinaten der Zeile ζ über. Die Tafeln selbst werden mit grossen Buchstaben bezeichnet, z. B. die Grundtafeln mit G . So ergibt sich die folgende Übersicht der Symmetrieeoperationen in ihrer durch die Tafeln bedingten Anordnung:

Im R^I tritt nur eine Grundtafel G (mit der Überschrift x) auf; ihren Zeilen sind die Operationen $\sigma_1 = f_1$ (Identität) und $\sigma_2 = s_2$ (Spiegelung am Nullpunkt) zugeordnet.

Im R^{II} sind neben der Grundtafel G zur Beschreibung der n -gonalen Gruppen mit $n > 2$ noch weitere Tafeln vom Typus W notwendig. Die Zuordnung der Symmetrieeoperationen geht aus Tabelle 2a hervor.

Tabelle 2a: *Zweidimensionale wirtelige Tafeln*

$G \ (x, y)$	$W \ (x \cos \varphi + y \sin \varphi, y \cos \varphi - x \sin \varphi)$
$\sigma_1 = f_1$ (Identität)	$\sigma_1 = f_p$ (Drehung um φ)
$\sigma_2 = f_2$ (Drehung um π)	$\sigma_2 = f_q$ (Drehung um $\varphi + \pi$)
$\tau_1 = s_2$ (Spiegelung an y-Achse)	$\tau_1 = s_2$ (Sp. an um $-\frac{1}{2}\varphi$ gedr. y-Achse)
$\tau_2 = s_2$ (Spiegelung an x-Achse)	$\tau_2 = s_2$ (Sp. an um $-\frac{1}{2}\varphi$ gedr. x-Achse)

Besondere Bedeutung für die Behandlung der Netzgruppen kommt den zwei kristallographischen Spezialfällen des Typus W zu, nämlich der tetragonalen Tafel T mit $\varphi = \frac{\pi}{2}$, und den hexagonalen Tafeln H_1 und H_2 mit $\varphi = \frac{\pi}{3}$ bzw. $\varphi = -\frac{\pi}{3}\pi$. Sie sind in Tabelle 2b dargestellt.

Tabelle 2b: *Zweidimensionale kristallographische Tafeln*

$T \ (\bar{y}, x)$	$H_1 \ (x_1, y_1)$	$H_2 \ (x_2, y_2)$
$\sigma_1 = f_4$ (00)	$\sigma_1 = f_3$ (00)	$\sigma_1 = f_3$ (00)
$\sigma_2 = f_4$ (00)	$\sigma_2 = f_6$ (00)	$\sigma_2 = f_6$ (00)
$\tau_1 = s_2$ (11)	$\tau_1 = s_2$ (11)	$\tau_1 = s_2$ (1 $\bar{1}$)
$\tau_2 = s_2$ (1 $\bar{1}$)	$\tau_2 = s_2$ (3 $\bar{1}$)	$\tau_2 = s_2$ (31)

Die Lagen der Symmetrieelemente sind hier und im folgenden durch die in der Kristallographie üblichen Indices angegeben, die sich leicht auf andere als dreidimensionale Räume übertragen lassen. Dabei sind die hexagonalen Tafeln auf ein orthohexagonales Elementarparallelogramm mit $a = \sqrt{3}b$ bezogen; so gelten für sie die Transformationsgleichungen $x_1 = -\frac{1}{2}(x-y)$, $y_1 = -\frac{1}{2}(3x+y)$ bzw. $x_2 = -\frac{1}{2}(x+y)$, $y_2 = \frac{1}{2}(3x-y)$.

Im R^{III} schliesslich liegen die Verhältnisse für die Grundtafel G besonders einfach: die Operationen, durch welche die a-, b- und c-Achse des Bezugssystems ausgezeichnet werden, gehören zu den Doppelzeilen α bzw. β bzw. γ , und die keine Richtung auszeichnenden Operationen liefern die Kopfzeile σ_1 als Überschrift und die Endzeile σ_2 (Tabelle 2 c).

Tabelle 2 c: *Dreidimensionale Grundtafel*

$G(x, y, z)$	
$\sigma_1 = f_1$	(Identität)
$\alpha_1 = s_2 \quad (100)$	(Spiegelung an y-z-Ebene)
$\alpha_2 = f_2 \quad [100]$	(Drehung um π um x-Achse)
$\beta_1 = s_2 \quad (010)$	(Spiegelung an x-z-Ebene)
$\beta_2 = f_2 \quad [010]$	(Drehung um π um y-Achse)
$\gamma_1 = s_2 \quad (001)$	(Spiegelung an x-y-Ebene)
$\gamma_2 = f_2 \quad [001]$	(Drehung um π um z-Achse)
$\sigma_2 = s'_2$	(Inversion am Nullpunkt)

In der Reihenfolge wechseln Operationen I. Art und II. Art miteinander ab; das ist in sämtlichen Tafeln des R^{III} der Fall. Die zur Beschreibung wirteliger Gruppen erforderlichen Tafeln W , für deren Symmetrieelemente natürlich im allgemeinen keine kristallographischen Indices angegeben werden können, nehmen die Form der Tabelle 2 d an.

Tabelle 2 d: *Dreidimensionale wirtelige Tafeln*

$W(x', y', z')$		mit:
$\sigma_1 = f_{\frac{n}{2}}^i \quad [001]$	$\left(\text{Drehung um } \frac{i4\pi}{n} \right)$	$x' = x \cos \frac{i2\pi}{n} - y \sin \frac{i2\pi}{n}$
$\alpha_1 = s_2$	(Spiegelung an Nebensymmetrieebene)	$y' = y \cos \frac{i2\pi}{n} + x \sin \frac{i2\pi}{n}$
$\alpha_2 = f_2$	(Drehung um Nebendixyre)	$z' = z$
$\beta_1 = s_2$	(wie α_1)	und $i > 0$.
$\beta_2 = f_2$	(wie α_2)	
$\gamma_1 = s_{ni} \quad [001]$	$\left(\text{Drehinversion um } \frac{i2\pi}{n} \right)$	
$\gamma_2 = f_{ni} \quad [001]$	$\left(\text{Drehung um } \frac{i2\pi}{n} \right)$	
$\sigma_2 = s'_{ni} \quad [001]$	$\left(\text{Drehspiegelung um } \frac{i2\pi}{n} \right)$	

Für die Behandlung der Schicht- und Raumgruppen gewinnen wiederum die Spezialfälle der kristallographischen Tafeln W mit $n = 4$ und $n = 6$ eine besondere Bedeutung. Sie geben Anlass zu einer tetragonalen Tafel K , die auch im kubischen System Verwendung findet, und zu den (auf ein orthohexagonales Elementarparallelepiped bezogenen) hexagonalen Tafeln H_1

und H_2 mit den Transformationsgleichungen $x_1 = -\frac{1}{2}(x-y)$, $y_1 = -\frac{1}{2}(3x+y)$, $z_1 = z$; $x_2 = -\frac{1}{2}(x+y)$, $y_2 = \frac{1}{2}(3x-y)$, $z_2 = z$. Diese Tafeln sind in Tabelle 2e dargestellt.

Tabelle 2e: *Dreidimensionale tetra- und hexagonale Tafeln*

$K(y, x, z)$	$H_1(x_1, y_1, z_1)$	$H_2(x_2, y_2, z_2)$
$\sigma_1 = f_4$ [001]	$\sigma_1 = f_3$ [001]	$\sigma_1 = f_3$ [001]
$\alpha_1 = s_2$ (110)	$\alpha_1 = s_2$ (110)	$\alpha_1 = s_2$ (110)
$\alpha_2 = f_2$ [110]	$\alpha_2 = f_2$ [130]	$\alpha_2 = f_2$ [130]
$\beta_1 = s_2$ (110)	$\beta_1 = s_2$ (310)	$\beta_1 = s_2$ (310)
$\beta_2 = f_2$ [110]	$\beta_2 = f_2$ [110]	$\beta_2 = f_2$ [110]
$\gamma_1 = s_4$ [001]	$\gamma_1 = s_6$ [001]	$\gamma_1 = s_6$ [001]
$\gamma_2 = f_4$ [001]	$\gamma_2 = f_6$ [001]	$\gamma_2 = f_6$ [001]
$\sigma_2 = s_4$ [001]	$\sigma_2 = s_6$ [001]	$\sigma_2 = s_6$ [001]

In den isometrischen Gruppen werden die Achsenrichtungen gleichwertig bezüglich Operationen von der Ordnung 3; das führt zu neuen Tafeln mit zyklisch vertauschten Überschriften. So werden zur Beschreibung des kubischen Systems neben G die Tafeln G' und G'' sowie neben K die Tafeln K' und K'' der Tabelle 2f verwendet.

Tabelle 2f: *Dreidimensionale kubische Tafeln*

$G'(y, x, z)$	$G''(z, x, y)$	$K'(\bar{z}, y, x)$	$K''(x, z, \bar{y})$
$\sigma_1 = f_3$ [111]	$\sigma_1 = f_3$ [111]	$\sigma_1 = f_4$ [010]	$\sigma_1 = f_4$ [100]
$\alpha_1 = s'_6$ [111]	$\alpha_1 = s'_6$ [111]	$\alpha_1 = s_2$ (101)	$\alpha_1 = s_4$ [100]
$\alpha_2 = f_3$ [111]	$\alpha_2 = f_3$ [111]	$\alpha_2 = f_2$ [101]	$\alpha_2 = f_4$ [100]
$\beta_1 = s'_6$ [111]	$\beta_1 = s'_6$ [111]	$\beta_1 = s_4$ [010]	$\beta_1 = s_2$ (011)
$\beta_2 = f_3$ [111]	$\beta_2 = f_3$ [111]	$\beta_2 = f_4$ [010]	$\beta_2 = f_2$ [011]
$\gamma_1 = s'_6$ [111]	$\gamma_1 = s'_6$ [111]	$\gamma_1 = s_2$ (101)	$\gamma_1 = s_2$ (011)
$\gamma_2 = f_3$ [111]	$\gamma_2 = f_3$ [111]	$\gamma_2 = f_2$ [101]	$\gamma_2 = f_2$ [011]
$\sigma_2 = s'_6$ [111]	$\sigma_2 = s'_6$ [111]	$\sigma_2 = s_4$ [010]	$\sigma_2 = s_4$ [100]

Zur Behandlung des ikosaedrischen Systems geht man mit Vorteil von einer der fünf korrelierten T_h -Beziehungen aus. Dann ergeben sich neben G , G' und G'' weitere zwölf Tafeln, indem die Operationen einer herausgegriffenen Pentagyre auf den Ausgangspunkt ausgeübt und die so entstehenden Überschriften von I_1 , I_2 , I_3 und I_4 überdies zyklisch vertauscht werden. Da in diesen Tafeln eine kristallographische Indizierung nicht möglich ist, sind die Symmetrieelemente in Tabelle 2g willkürlich numeriert.

Tabelle 2g: Dreidimensionale ikosaedrische Tafeln

$I_1 (x_1, y_1, z_1)$	$I_2 (x_2, y_2, z_2)$	$I_3 (x_3, y_3, z_3)$	$I_4 (x_4, y_4, z_4)$
$\sigma_1 = f_5^1 (1)$	$\sigma_1 = f_5^2 (1)$	$\sigma_1 = f_5^3 (1)$	$\sigma_1 = f_5^1 (1)$
$\alpha_1 = s_2 (7)$	$\alpha_1 = s_2 (8)$	$\alpha_1 = s_2 (11)$	$\alpha_1 = s_2 (10)$
$\alpha_2 = f_2 (7)$	$\alpha_2 = f_2 (8)$	$\alpha_2 = f_2 (11)$	$\alpha_2 = f_2 (10)$
$\beta_1 = s_6' (3)$	$\beta_1 = s_{10}^3 (3)$	$\beta_1 = s_{10}^3 (6)$	$\beta_1 = s_6' (6)$
$\beta_2 = f_3 (3)$	$\beta_2 = f_5^1 (3)$	$\beta_2 = f_5^1 (6)$	$\beta_2 = f_3 (6)$
$\gamma_1 = s_{10}^1 (5)$	$\gamma_1 = s_6' (5)$	$\gamma_1 = s_6' (2)$	$\gamma_1 = s_{10}^1 (2)$
$\gamma_2 = f_5^2 (5)$	$\gamma_2 = f_3 (5)$	$\gamma_2 = f_3 (2)$	$\gamma_2 = f_5^2 (2)$
$\sigma_2 = s_{10}^3 (1)$	$\sigma_2 = s_{10}^1 (1)$	$\sigma_2 = s_{10}^1 (1)$	$\sigma_2 = s_{10}^3 (1)$
$I_1' (y_1, z_1, x_1)$	$I_2' (y_2, z_2, x_2)$	$I_3' (y_3, z_3, x_3)$	$I_4' (y_4, z_4, x_4)$
$\sigma_1 = f_5^1 (2)$	$\sigma_1 = f_5^1 (4)$	$\sigma_1 = f_3 (3)$	$\sigma_1 = f_2 (1)$
$\alpha_1 = s_{10}^1 (3)$	$\alpha_1 = s_2 (2)$	$\alpha_1 = s_{10}^1 (2)$	$\alpha_1 = s_6' (4)$
$\alpha_2 = f_5^2 (3)$	$\alpha_2 = f_2 (2)$	$\alpha_2 = f_5^2 (2)$	$\alpha_2 = f_3 (4)$
$\beta_1 = s_2 (4)$	$\beta_1 = s_6' (6)$	$\beta_1 = s_{10}^3 (4)$	$\beta_1 = s_{10}^3 (5)$
$\beta_2 = f_2 (4)$	$\beta_2 = f_3 (6)$	$\beta_2 = f_5^1 (4)$	$\beta_2 = f_5^1 (5)$
$\gamma_1 = s_6' (4)$	$\gamma_1 = s_{10}^1 (5)$	$\gamma_1 = s_2 (5)$	$\gamma_1 = s_{10}^1 (6)$
$\gamma_2 = f_3 (4)$	$\gamma_2 = f_5^2 (5)$	$\gamma_2 = f_2 (5)$	$\gamma_2 = f_5^2 (6)$
$\sigma_2 = s_{10}^3 (2)$	$\sigma_2 = s_{10}^3 (4)$	$\sigma_2 = s_6' (3)$	$\sigma_2 = s_2 (1)$
$I_1'' (z_1, x_1, y_1)$	$I_2'' (z_2, x_2, y_2)$	$I_3'' (z_3, x_3, y_3)$	$I_4'' (z_4, x_4, y_4)$
$\sigma_1 = f_2 (3)$	$\sigma_1 = f_3 (1)$	$\sigma_1 = f_5^1 (5)$	$\sigma_1 = f_5^1 (3)$
$\alpha_1 = s_{10}^1 (4)$	$\alpha_1 = s_2 (12)$	$\alpha_1 = s_{10}^1 (3)$	$\alpha_1 = s_6' (2)$
$\alpha_2 = f_5^2 (4)$	$\alpha_2 = f_2 (12)$	$\alpha_2 = f_5^2 (3)$	$\alpha_2 = f_3 (2)$
$\beta_1 = s_6' (5)$	$\beta_1 = s_{10}^1 (6)$	$\beta_1 = s_2 (9)$	$\beta_1 = s_{10}^1 (4)$
$\beta_2 = f_3 (5)$	$\beta_2 = f_5^2 (6)$	$\beta_2 = f_2 (9)$	$\beta_2 = f_5^2 (4)$
$\gamma_1 = s_{10}^3 (6)$	$\gamma_1 = s_{10}^3 (2)$	$\gamma_1 = s_6' (1)$	$\gamma_1 = s_2 (6)$
$\gamma_2 = f_5^1 (6)$	$\gamma_2 = f_5^1 (2)$	$\gamma_2 = f_3 (1)$	$\gamma_2 = f_2 (6)$
$\sigma_2 = s_2 (3)$	$\sigma_2 = s_6' (1)$	$\sigma_2 = s_{10}^3 (5)$	$\sigma_2 = s_{10}^3 (3)$

Mit den angegebenen Tafeln kommt man bei der Beschreibung sämtlicher Punktgruppen von endlicher Ordnung aus. Unendliche Punktgruppen würden natürlich auch unendlich viele Tafeln bedingen. Man sieht nun, dass die Holoedrien in folgenden Tafeln zum Ausdruck kommen:

im R^I C_8 in G ;

im R^{II} C_{nv} mit $n \equiv 0 \pmod{2}$ in $G + \left(\frac{n}{2} - 1\right) W$, insbesondere C_{2v} in G ,
 C_{4v} in $G + T$, C_{6v} in $G + H_1 + H_2$;

im R^{III} D_{nh} mit $n \equiv 0 \pmod{2}$ in $G + \left(\frac{n}{2} - 1\right) W$, insbesondere D_{2h} in G ,
 D_{4h} in $G + K$, D_{6h} in $G + H_1 + H_2$; T_h in $G + G' + G''$, O_h in $G + G' + G'' + K + K' + K''$, I_h in $G + G' + G'' + I_1 + I_1' + I_1'' + I_2 + I_2' + I_2'' + I_3 + I_3' + I_3'' + I_4 + I_4' + I_4''$.

Wo mehrere Möglichkeiten bestehen, wurde die Wahl der Überschriften so getroffen, dass sich für die Untergruppen eine möglichst einheitliche Auswahl der massgebenden Zeilen ergibt. Bei den Tafeln W ist besonders darauf zu achten, dass im n -gonalen System mit $n \equiv 0 \pmod{2}$ die Überschrift einer Operation (I. Art) von der Ordnung $\frac{n}{2}$ entspricht; in einer andern Zeile der Tafel wird dann von selbst eine Operation der Ordnung n auftreten.

In den meroedrischen Punktgruppen fehlen gewisse Symmetrieeoperationen der Holoedrien. Dementsprechend fällt ein Teil der Zeilen in den verwendeten Tafeln gesetzmässig aus. Die Auswahl der für eine Gruppe geltenden Zeilen kann dann auf verschiedene Weise erfolgen, wenn die übergeordnete Holoedrie die Gesamtheit der zur betreffenden Untergruppe gehörigen Symmetrieelemente in mehreren Stellungen enthält. Es werden aber in der folgenden Übersicht nicht sämtliche Glieder der Synгонien berücksichtigt, sondern nur die Zeilen für in der Kristallographie übliche oder sonst zweckmässige Aufstellungen, d. h. Bezugssysteme, angegeben.

Im R^I werden in der einzigen Tafel G C_s durch $\sigma_1 + \sigma_2$, C_1 durch σ_1 dargestellt.

Im R^{II} werden in $G + \left(\frac{n}{2} - 1\right) W$ mit $n \equiv 2 \pmod{4}$ $C_{\frac{n}{2}}$ durch σ_1 , C_n durch $\sigma_1 + \sigma_2$, $C_{\frac{n}{2}v}$ durch $\sigma_1 + \tau_1$, C_{nv} durch $\sigma_1 + \sigma_2 + \tau_1 + \tau_2$ beschrieben; für $n \equiv 0 \pmod{4}$ gehört eine ausgezeichnete Tafel von der Form T vollständig zu C_n bzw. C_{nv} . Als kristallographische Spezialfälle werden durch die Zeile σ_1 C_1 in G , C_3 in $G + H_1 + H_2$, durch die Zeilen $\sigma_1 + \sigma_2$ C_2 in G , C_4 in $G + T$, C_6 in $G + H_1 + H_2$, durch $\sigma_1 + \tau_1$ C_{1v} in G , C_{3v} in $G + H_1 + H_2$, und durch $\sigma_1 + \sigma_2 + \tau_1 + \tau_2$ C_{2v} in G , C_{4v} in $G + T$, C_{6v} in $G + H_1 + H_2$ gekennzeichnet.

Im R^{III} werden zunächst die wirteligen Gruppen mit $n \equiv 0 \pmod{2}$ in den Tafeln $G + \left(\frac{n}{2} - 1\right) W$ durch folgende Zeilen beschrieben: C_n durch $\sigma_1 + \gamma_2$, C_{nh} durch $\sigma_1 + \sigma_2 + \gamma_1 + \gamma_2$, C_{nv} durch $\sigma_1 + \alpha_1 + \beta_1 + \gamma_2$, D_n durch $\sigma_1 + \alpha_2 + \beta_2 + \gamma_2$, D_{nh} durch sämtliche Zeilen, und wenn ausserdem $n \equiv 2 \pmod{4}$, $C_{\frac{n}{2}}$ durch σ_1 , $C_{\frac{n}{2}i}$ durch $\sigma_1 + \sigma_2$, $C_{\frac{n}{2}h}$ durch $\sigma_1 + \gamma_1$, $C_{\frac{n}{2}v}$ durch $\sigma_1 + \alpha_1$ oder $\sigma_1 + \beta_1$, $D_{\frac{n}{2}}$ durch $\sigma_1 + \alpha_2$ oder $\sigma_1 + \beta_2$, $D_{\frac{n}{2}h}$ durch $\sigma_1 + \alpha_2 + \beta_1 + \gamma_1$ oder $\sigma_1 + \alpha_1 + \beta_2 + \gamma_1$, $D_{\frac{n}{2}d}$ durch $\sigma_1 + \sigma_2 + \alpha_1 + \alpha_2$ oder $\sigma_1 + \sigma_2 + \beta_1 + \beta_2$; ist aber $n \equiv 0 \pmod{4}$, so sind für die „Meroedrien II. Art“ S_n und $D_{\frac{n}{2}d}$ in der einen Hälfte der Tafeln die entgegengesetzten Zeilen aller Doppelzeilen zu verwenden wie in der andern Hälfte, so dass S_n durch $(\sigma_1 + \gamma_2) \left(G + \left(\frac{n}{4} - 1\right) W\right) + (\sigma_2 + \gamma_1) \left(\frac{n}{4} W\right)$, und $D_{\frac{n}{2}d}$ durch $(\sigma_1 + \alpha_2 + \beta_2$

+ γ_2) $\left(G + \left(\frac{n}{4} - 1\right)W\right) + (\sigma_2 + \alpha_1 + \beta_1 + \gamma_1) \left(\frac{n}{4}W\right)$ dargestellt wird. Man sieht, dass in allen Fällen, wo nicht gerade selbständige Gyroiden auftreten, die Zeilenauswahl für sämtliche verwendeten Tafeln dieselbe ist. Die Einfachheit der Beziehungen wird besonders augenfällig, wenn man die kristallographischen Spezialfälle der wirteligen mit den kubischen Gruppen zusammenstellt. Für die Beschreibung der 32 kristallographischen Punktgruppen des R^{III} sind nämlich nach den Tabellen 3a und 3b nur acht verschiedene Tafeln notwendig.

Tabelle 3a: Zeilenauswahl der Kristallklassen ohne selbständige Gyroiden

	G	$G + K$	$G + H_1 + H_2$	$G + G' + G''$	$G + G' + G'' + K + K' + K''$
nur σ_1	C ₁			C ₃	
$\sigma_1 + \sigma_2$	C _i			C _{3i}	
$\sigma_1 + \gamma_2$	C ₂	C ₄	C ₆		
$\sigma_1 + \alpha_2$ oder $\sigma_1 + \beta_2$			D ₃		
$\sigma_1 + \gamma_1$	C _s		C _{2h}		
$\sigma_1 + \alpha_1$ oder $\sigma_1 + \beta_1$			C _{3v}		
$\sigma_1 + \sigma_2 + \gamma_1 + \gamma_2$		C _{4h}	C _{6h}		
$\sigma_1 + \sigma_2 + \alpha_1 + \alpha_2$ oder $\sigma_1 + \sigma_2 + \beta_1 + \beta_2$	C _{2h}				
$\sigma_1 + \alpha_1 + \beta_1 + \gamma_2$			D _{3d}		
$\sigma_1 + \alpha_2 + \beta_1 + \gamma_1$ oder $\sigma_1 + \alpha_1 + \beta_2 + \gamma_1$	C _{2v}	C _{4v}	C _{6v}		
$\sigma_1 + \alpha_2 + \beta_2 + \gamma_2$	D ₂	D ₄	D ₆	T	O
$\sigma_1 + \sigma_2 + \alpha_1 + \alpha_2 + \beta_1 + \beta_2 + \gamma_1 + \gamma_2$	D _{2h}	D _{4h}	D _{6h}	T _h	O _h

Tabelle 3b: Zeilenauswahl der Kristallklassen mit selbständigen Gyroiden

	$G + K$	$G + G' + G'' + K + K' + K''$
$\sigma_1 + \gamma_2(G), \sigma_2 + \gamma_1(K)$	S ₄	
$\sigma_1 + \alpha_2 + \beta_2 + \gamma_2(G), \sigma_2 + \alpha_1 + \beta_1 + \gamma_1(K)$	D _{2d}	
$\sigma_1 + \alpha_2 + \beta_2 + \gamma_2(G, G', G''), \sigma_2 + \alpha_1 + \beta_1 + \gamma_1(K, K', K'')$		T _d

Entsprechend ihrer Doppelstellung in der hexagonalen und kubischen Symgonie lassen sich nicht nur C₃ und C_{3i}, sondern auch die übrigen rhomboedrischen Gruppen durch die kubischen Tafeln ausdrücken. Die Zeilenauswahl ist dann allerdings nicht mehr so einfach; sie lautet für D₃ $\sigma_1(G, G', G'')$, $\beta_2(K)$, $\alpha_2(K')$, $\gamma_2(K'')$, für C_{3v} $\sigma_1(G, G', G'')$, $\beta_1(K)$, $\alpha_1(K')$, $\gamma_1(K'')$, für D_{3d} $\sigma_1 + \sigma_2(G, G', G'')$, $\beta_1 + \beta_2(K)$, $\alpha_1 + \alpha_2(K')$, $\gamma_1 + \gamma_2(K'')$. Im ikosaedrischen System schliesslich wird in allen 15 Tafeln I durch die Zeilen $\sigma_1 + \alpha_2 + \beta_2 + \gamma_2$, I_h durch die sämtlichen acht Zeilen

beschrieben. Für die orthorhombischen sowie für die rhomboedrischen und kubischen Untergruppen der Ikosaedergruppe gestaltet sich die Zeilenauswahl in G bzw. G, G', G'' gleich wie in der kubischen Syngonie. Ausserdem können natürlich die pentagonalen Untergruppen durch geeignete Zeilen von G, I_1, I_2, I_3 und I_4 dargestellt werden.

5. Die Korrelation in den kristallographischen Syngonien

In den vergleichenden Symmetriebetrachtungen der Kristallographie spielen nicht nur die üblichen Aufstellungen der Symmetrieelemente eine Rolle. Darum soll — als Anwendung der Tafeldarstellung im vorhergehenden Abschnitt — eine vollständige Übersicht der Untergruppen und hypokorrelaten Nebengruppen beider kristallographischen Syngonien des R^{III} gegeben werden. Die Tabelle 4a zeigt, wie sich der kubische 48-Punktner-, -Kantner oder -Flächner auf 98 Weisen in 1054 hypokorrelate Formen auflösen lässt; ähnlich zerfällt nach Tabelle 4b die 24-zählige hexagonale Form allgemeiner Lage auf 54 Weisen in 378 hypokorrelate Unterformen. Links aussen stehen die Tafelbezeichnungen; Reihenfolge der Zeilen und zugeordnete Symmetrieoperationen sind den Tabellen 2c, 2e und 2f zu entnehmen. Am Kopf der Tabellen 4 sind die Untergruppen angegeben, nach denen die Form zerlegt wird, wobei die Lage der Symmetrieelemente gegebenenfalls durch die Indices bezeichnet ist. Die Stellung der in einer Spalte auftretenden Einer entspricht dann der Zeilenauswahl der betreffenden Untergruppe, während andere Ziffern ihrerseits zusammengehörige Zeilen bezeichnen und so die Nebengruppen willkürlich numerieren. Durch Einsetzen der Koordinaten oder Indices lassen sich damit sämtliche korrelaten Formen der Kristallographie hinschreiben.

6. Die Beziehung zwischen Form und Punktgruppe

Wie von P. NIGGLI (18) ausgeführt wurde, können als Symmetriebedingung der Formen nur die selbständigen Untergruppen einer Punktgruppe auftreten. Eine Untergruppe ist dann und nur dann selbständig, wenn es für sie mindestens einen Punkt im Raume gibt, dessen Koordinaten gegenüber allen Transformationen der Untergruppe, nicht aber gegenüber andern Operationen der Gesamtgruppe, invariant sind. Die uneigentlichen Untergruppen, d. h. die Gesamtgruppe und die nur aus der Identitätsoperation gebildete Untergruppe der Ordnung 1, sind offenbar stets selbständig. Von den eigentlichen Untergruppen dagegen können

Tabelle 4a. *Hypokubische Syngonie*

	O _h	O	T _d	T _h	T	D _{4h}			D ₄			C _{4h}			C _{4v}		
						001	010	100	001	010	100	001	010	100	001	010	100
<i>G</i> σ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
α_1	1	2	2	1	2	1	1	1	2	2	2	2	2	1	1	1	2
σ_2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	1	2	2	1
β_1	1	2	2	1	2	1	1	1	2	2	2	2	1	2	1	2	1
β_2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1	2	2	1	2
γ_1	1	2	2	1	2	1	1	1	2	2	2	1	2	2	2	1	1
γ_2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	1	2	2
σ_2	1	2	2	1	2	1	1	1	2	2	2	1	1	1	2	2	2
<i>G'</i> σ_1	1	1	1	1	1	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3
α_1	1	2	2	1	2	2	2	2	4	4	4	4	4	3	3	3	4
α_2	1	1	1	1	1	2	2	2	3	3	3	4	4	3	4	4	3
β_1	1	2	2	1	2	2	2	2	4	4	4	4	3	4	3	4	3
β_2	1	1	1	1	1	2	2	2	3	3	3	4	3	4	4	3	4
γ_1	1	2	2	1	2	2	2	2	4	4	4	3	4	4	4	3	3
γ_2	1	1	1	1	1	2	2	2	3	3	3	3	4	4	3	4	4
σ_2	1	2	2	1	2	2	2	2	4	4	4	3	3	3	4	4	4
<i>G''</i> σ_1	1	1	1	1	1	3	3	3	5	5	5	5	5	5	5	5	5
α_1	1	2	2	1	2	3	3	3	6	6	6	6	6	5	5	5	6
α_2	1	1	1	1	1	3	3	3	5	5	5	6	6	5	6	6	5
β_1	1	2	2	1	2	3	3	3	6	6	6	6	5	6	5	6	5
β_2	1	1	1	1	1	3	3	3	5	5	5	6	5	6	6	5	6
γ_1	1	2	2	1	2	3	3	3	6	6	6	5	6	6	6	5	5
γ_2	1	1	1	1	1	3	3	3	5	5	5	5	6	6	5	6	6
σ_2	1	2	2	1	2	3	3	3	6	6	6	5	5	5	6	6	6
<i>K</i> σ_1	1	1	2	2	3	1	3	2	1	5	3	1	6	3	1	6	3
α_1	1	2	1	2	4	1	3	2	2	6	4	2	5	3	1	6	4
α_2	1	1	2	2	3	1	3	2	1	5	3	2	5	3	2	5	3
β_1	1	2	1	2	4	1	3	2	2	6	4	2	6	4	1	5	3
β_2	1	1	2	2	3	1	3	2	1	5	3	2	6	4	2	6	4
γ_1	1	2	1	2	4	1	3	2	2	6	4	1	5	4	2	6	3
γ_2	1	1	2	2	3	1	3	2	1	5	3	1	5	4	1	5	4
σ_2	1	2	1	2	4	1	3	2	2	6	4	1	6	3	2	5	4
<i>K'</i> σ_1	1	1	2	2	3	2	1	3	3	1	5	3	1	6	3	1	6
α_1	1	2	1	2	4	2	1	3	4	2	6	4	2	6	3	1	5
α_2	1	1	2	2	3	2	1	3	3	1	5	4	2	6	4	2	6
β_1	1	2	1	2	4	2	1	3	4	2	6	4	1	5	3	2	6
β_2	1	1	2	2	3	2	1	3	3	1	5	4	1	5	4	1	5
γ_1	1	2	1	2	4	2	1	3	4	2	6	3	2	5	4	1	6
γ_2	1	1	2	2	3	2	1	3	3	1	5	3	2	5	3	2	5
σ_2	1	2	1	2	4	2	1	3	4	2	6	3	1	6	4	2	5
<i>K''</i> σ_1	1	1	2	2	3	3	2	1	5	3	1	6	3	1	6	3	1
α_1	1	2	1	2	4	3	2	1	6	4	2	5	4	1	6	3	2
α_2	1	1	2	2	3	3	2	1	5	3	1	5	4	1	5	4	1
β_1	1	2	1	2	4	3	2	1	6	4	2	5	3	2	6	4	1
β_2	1	1	2	2	3	3	2	1	5	3	1	5	3	2	5	3	2
γ_1	1	2	1	2	4	3	2	1	6	4	2	6	4	2	5	3	1
γ_2	1	1	2	2	3	3	2	1	5	3	1	6	4	2	6	4	2
σ_2	1	2	1	2	4	3	2	1	6	4	2	6	3	1	5	4	2

Tabelle 4a (Fortsetzung)

	$D_{2d}^{(H)}$			$D_{2d}^{(N)}$			S_4			C_4			$D_{2h}^{(H)}$	$D_{2h}^{(N)}$		
	001	010	100	001	010	100	001	010	100	001	010	100		001	010	100
G																
σ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
α_1	2	2	2	1	1	2	2	2	2	2	2	2	1	2	2	1
α_2	1	1	1	2	2	1	3	3	1	3	3	1	1	2	2	1
β_1	2	2	2	1	2	1	2	4	3	2	4	3	1	2	1	2
β_2	1	1	1	2	1	2	3	1	4	3	1	4	1	2	1	2
γ_1	2	2	2	2	1	1	4	2	3	4	2	3	1	1	2	2
γ_2	1	1	1	1	2	2	1	3	4	1	3	4	1	1	2	2
σ_2	2	2	2	2	2	2	4	4	2	4	4	2	1	1	1	1
G'																
σ_1	3	3	3	3	3	3	5	5	5	5	5	5	2	3	3	3
α_1	4	4	4	3	3	4	6	6	6	6	6	6	2	4	4	3
α_2	3	3	3	4	4	3	7	7	5	7	7	5	2	4	4	3
β_1	4	4	4	3	4	3	6	8	7	6	8	7	2	4	3	4
β_2	3	3	3	4	3	4	7	5	8	7	5	8	2	4	3	4
γ_1	4	4	4	4	3	3	8	6	7	8	6	7	2	3	4	4
γ_2	3	3	3	3	4	4	5	7	8	5	7	8	2	3	4	4
σ_2	4	4	4	4	4	4	8	8	6	8	8	6	2	3	3	3
G''																
σ_1	5	5	5	5	5	5	9	9	9	9	9	9	3	5	5	5
α_1	6	6	6	5	5	6	10	10	10	10	10	10	3	6	6	5
α_2	5	5	5	6	6	5	11	11	9	11	11	9	3	6	6	5
β_1	6	6	6	5	6	5	10	12	11	10	12	11	3	6	5	6
β_2	5	5	5	6	5	6	11	9	12	11	9	12	3	6	5	6
γ_1	6	6	6	6	5	5	12	10	11	12	10	11	3	5	6	6
γ_2	5	5	5	5	6	6	9	11	12	9	11	12	3	5	6	6
σ_2	6	6	6	6	6	6	12	12	10	12	12	10	3	5	5	5
K																
σ_1	2	6	4	2	5	4	4	10	6	1	11	5	4	2	5	4
α_1	1	5	3	2	5	3	3	9	5	2	12	6	4	1	6	4
α_2	2	6	4	1	6	4	2	12	6	3	9	5	4	1	6	4
β_1	1	5	3	2	6	4	3	11	8	2	10	7	4	1	5	3
β_2	2	6	4	1	5	3	2	10	7	3	11	8	4	1	5	3
γ_1	1	5	3	1	5	4	1	9	8	4	12	7	4	2	6	3
γ_2	2	6	4	2	6	3	4	12	7	1	9	8	4	2	6	3
σ_2	1	5	3	1	6	3	1	11	5	4	10	6	4	2	5	4
K'																
σ_1	4	2	6	4	2	5	8	4	11	5	1	12	5	4	2	5
α_1	3	1	5	4	2	6	7	3	12	6	2	11	5	3	1	5
α_2	4	2	6	3	1	5	6	2	11	7	3	12	5	3	1	5
β_1	3	1	5	4	1	5	7	1	9	6	4	10	5	3	2	6
β_2	4	2	6	3	2	6	6	4	10	7	1	9	5	3	2	6
γ_1	3	1	5	3	2	5	5	3	9	8	2	10	5	4	1	6
γ_2	4	2	6	4	1	6	8	2	10	5	3	9	5	4	1	6
σ_2	3	1	5	3	1	6	5	1	12	8	4	11	5	4	2	5
K''																
σ_1	6	4	2	6	4	2	10	8	2	11	5	1	6	6	4	2
α_1	5	3	1	6	4	1	9	7	1	12	6	2	6	5	3	2
α_2	6	4	2	5	3	2	12	6	2	9	7	1	6	5	3	2
β_1	5	3	1	6	3	2	9	5	4	12	8	3	6	5	4	1
β_2	6	4	2	5	4	1	12	8	3	9	5	4	6	5	4	1
γ_1	5	3	1	5	4	2	11	7	4	10	6	3	6	6	3	1
γ_2	6	4	2	6	3	1	10	6	3	11	7	4	6	6	3	1
σ_2	5	3	1	5	3	1	11	5	1	10	8	2	6	6	4	2

Tabelle 4a (Fortsetzung)

	$D_2^{(H)}$	$D_2^{(N)}$			$C_{2v}^{(H)}$			$C_{2v}^{(N)}$			$C_{2v}^{(M)}$						
		001	010	100	001	010	100	001	010	100	110	110	101	101	011	011	
G	σ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	α_1	2	2	2	2	1	1	2	2	2	2	2	2	2	1	1	
	α_2	1	3	3	1	2	2	1	3	3	1	3	3	3	2	2	
	β_1	2	2	4	3	1	2	1	2	4	3	3	3	1	1	3	
	β_2	1	3	1	4	2	1	2	3	1	4	2	2	4	4	4	
	γ_1	2	4	2	3	2	1	1	4	2	3	1	1	3	3	4	
	γ_2	1	1	3	4	1	2	2	1	3	4	4	4	2	2	3	
	σ_2	2	4	4	2	2	2	2	4	4	2	4	4	4	4	2	
G'	σ_1	3	5	5	5	3	3	3	5	5	5	5	5	5	5	5	
	α_1	4	6	6	6	3	3	4	6	6	6	6	6	6	5	5	
	α_2	3	7	7	5	4	4	3	7	7	5	7	7	7	6	6	
	β_1	4	6	8	7	3	4	3	6	8	7	7	7	5	7	7	
	β_2	3	7	5	8	4	3	4	7	5	8	6	6	8	8	8	
	γ_1	4	8	6	7	4	3	3	8	6	7	5	5	7	7	8	
	γ_2	3	5	7	8	3	4	4	5	7	8	8	8	6	6	7	
	σ_2	4	8	8	6	4	4	4	8	8	6	8	8	8	8	6	
G''	σ_1	5	9	9	9	5	5	5	9	9	9	9	9	9	9	9	
	α_1	6	10	10	10	5	5	6	10	10	10	10	10	10	9	9	
	α_2	5	11	11	9	6	6	5	11	11	9	11	11	11	10	10	
	β_1	6	10	12	11	5	6	5	10	12	11	11	11	9	9	11	
	β_2	5	11	9	12	6	5	6	11	9	12	10	10	12	12	12	
	γ_1	6	12	10	11	6	5	5	12	10	11	9	9	11	11	12	
	γ_2	5	9	11	12	5	6	6	9	11	12	12	12	10	10	11	
	σ_2	6	12	12	10	6	6	6	12	12	10	12	12	12	12	10	
K	σ_1	7	3	9	8	7	7	7	2	12	7	2	3	12	9	8	
	α_1	8	4	10	7	7	7	8	1	11	8	4	1	10	11	8	
	α_2	7	1	11	8	8	8	7	4	10	7	1	4	11	10	7	
	β_1	8	4	12	6	7	8	7	1	9	5	1	4	12	9	5	
	β_2	7	1	9	5	8	7	8	4	12	6	4	1	9	12	6	
	γ_1	8	2	10	6	8	7	7	3	11	5	2	3	11	10	6	
	γ_2	7	3	11	5	7	8	8	2	10	6	3	2	10	11	5	
	σ_2	8	2	12	7	8	8	8	3	9	8	3	2	9	12	7	
K'	σ_1	9	7	3	9	9	9	9	6	2	10	7	6	2	3	9	
	α_1	10	8	4	10	9	9	10	5	1	9	5	8	4	1	9	
	α_2	9	5	1	9	10	10	9	8	4	10	8	5	1	4	10	
	β_1	10	8	2	11	9	10	9	5	3	12	8	5	2	3	12	
	β_2	9	5	3	12	10	9	10	8	2	11	5	8	3	2	11	
	γ_1	10	6	4	11	10	9	9	7	1	12	7	6	1	4	11	
	γ_2	9	7	1	12	9	10	10	6	4	11	6	7	4	1	12	
	σ_2	10	6	2	10	10	10	10	7	3	9	6	7	3	2	10	
K''	σ_1	11	11	7	4	11	11	11	12	6	3	9	12	7	6	3	
	α_1	12	12	8	3	11	11	12	11	5	4	11	10	5	8	3	
	α_2	11	9	5	4	12	12	11	10	8	3	10	11	8	5	4	
	β_1	12	12	6	2	11	12	11	11	7	1	10	11	7	6	2	
	β_2	11	9	7	1	12	11	12	10	6	2	11	10	6	7	1	
	γ_1	12	10	8	2	12	11	11	9	5	1	9	12	8	5	1	
	γ_2	11	11	5	1	11	12	12	12	8	2	12	9	5	8	2	
	σ_2	12	10	6	3	12	12	12	9	7	4	12	9	6	7	4	

Tabelle 4a (Fortsetzung)

	$C_{2h}^{(H)}$			$C_{2h}^{(N)}$						$C_2^{(H)}$			$C_2^{(N)}$					
	001 010 100			110 110 101 101 011 011						001 010 100			110 110 101 101 011 011					
G																		
σ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
α_1	2	2	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
α_2	2	2	1	2	2	2	2	2	2	3	3	1	3	3	3	3	3	3
β_1	2	1	2	3	3	3	3	3	3	2	4	3	4	4	4	4	4	4
β_2	2	1	2	3	3	3	3	3	3	3	1	4	5	5	5	5	5	5
γ_1	1	2	2	4	4	4	4	4	4	4	2	3	6	6	6	6	6	6
γ_2	1	2	2	4	4	4	4	4	4	1	3	4	7	7	7	7	7	7
σ_2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	4	4	2	8	8	8	8	8	8
G'																		
σ_1	3	3	3	5	5	5	5	5	5	5	5	5	9	9	9	9	9	9
α_1	4	4	3	6	6	6	6	6	6	6	6	6	10	10	10	10	10	10
α_2	4	4	3	6	6	6	6	6	6	7	7	5	11	11	11	11	11	11
β_1	4	3	4	7	7	7	7	7	7	6	8	7	12	12	12	12	12	12
β_2	4	3	4	7	7	7	7	7	7	7	5	8	13	13	13	13	13	13
γ_1	3	4	4	8	8	8	8	8	8	8	6	7	14	14	14	14	14	14
γ_2	3	4	4	8	8	8	8	8	8	5	7	8	15	15	15	15	15	15
σ_2	3	3	3	5	5	5	5	5	5	8	8	6	16	16	16	16	16	16
G''																		
σ_1	5	5	5	9	9	9	9	9	9	9	9	9	17	17	17	17	17	17
α_1	6	6	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	18	18	18	18	18	18
α_2	6	6	5	10	10	10	10	10	10	11	11	9	19	19	19	19	19	19
β_1	6	5	6	11	11	11	11	11	11	10	12	11	20	20	20	20	20	20
β_2	6	5	6	11	11	11	11	11	11	11	9	12	21	21	21	21	21	21
γ_1	5	6	6	12	12	12	12	12	12	12	10	11	22	22	22	22	22	22
γ_2	5	6	6	12	12	12	12	12	12	9	11	12	23	23	23	23	23	23
σ_2	5	5	5	9	9	9	9	9	9	12	12	10	24	24	24	24	24	24
K																		
σ_1	7	7	7	3	2	11	9	7	8	13	13	13	5	3	21	17	13	15
α_1	8	8	7	1	4	10	12	8	7	14	14	14	8	6	18	22	14	12
α_2	8	8	7	1	4	10	12	8	7	15	15	13	1	7	19	23	15	13
β_1	8	7	8	4	1	9	11	6	5	14	16	15	6	8	24	20	10	16
β_2	8	7	8	4	1	9	11	6	5	15	13	16	7	1	17	21	11	9
γ_1	7	8	8	2	3	12	10	5	6	16	14	15	2	4	22	18	16	10
γ_2	7	8	8	2	3	12	10	5	6	13	15	16	3	5	23	19	9	11
σ_2	7	7	7	3	2	11	9	7	8	16	16	14	4	2	20	24	12	14
K'																		
σ_1	9	9	9	6	7	4	2	9	10	17	17	17	11	13	7	3	17	19
α_1	10	10	9	8	5	1	3	10	9	18	18	18	14	16	8	4	18	24
α_2	10	10	9	8	5	1	3	10	9	19	19	17	15	9	1	5	19	17
β_1	10	9	10	5	8	2	4	12	11	18	20	19	16	14	2	6	22	20
β_2	10	9	10	5	8	2	4	12	11	19	17	20	9	15	3	7	23	21
γ_1	9	10	10	7	6	3	1	11	12	20	18	19	12	10	4	8	20	22
γ_2	9	10	10	7	6	3	1	11	12	17	19	20	13	11	5	1	21	23
σ_2	9	9	9	6	7	4	2	9	10	20	20	18	10	12	6	2	24	18
K''																		
σ_1	11	11	11	9	12	8	6	4	3	21	21	21	17	23	11	15	7	5
α_1	12	12	11	11	10	7	5	3	4	22	22	22	20	18	12	16	4	6
α_2	12	12	11	11	10	7	5	3	4	23	23	21	21	19	13	9	5	7
β_1	12	11	12	10	11	8	6	1	2	22	24	23	18	20	14	10	8	2
β_2	12	11	12	10	11	8	6	1	2	23	21	24	19	21	15	11	1	3
γ_1	11	12	12	12	9	5	7	2	1	24	22	23	22	24	16	12	2	8
γ_2	11	12	12	12	9	5	7	2	1	21	23	24	23	17	9	13	3	1
σ_2	11	11	11	9	12	6	8	4	3	24	24	22	24	22	10	14	6	4

Tabelle 4a (Fortsetzung)

		$C_8^{(H)}$			$C_8^{(N)}$						C_i	C_1	D_{3d}			
		001	010	100	110	1 $\bar{1}$ 0	10 $\bar{1}$	101	011	01 $\bar{1}$			111	1 $\bar{1}$ 1	1 $\bar{1}$ 1	11 $\bar{1}$
G	σ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	α_1	2	2	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	α_2	3	3	2	3	3	3	3	3	3	2	3	2	2	2	2
	β_1	3	1	3	4	4	4	4	4	4	3	4	3	3	3	3
	β_2	2	4	4	5	5	5	5	5	5	3	5	3	3	3	3
	γ_1	1	3	4	6	6	6	6	6	6	4	6	4	4	4	4
	γ_2	4	2	3	7	7	7	7	7	7	4	7	4	4	4	4
	σ_2	4	4	2	8	8	8	8	8	8	1	8	1	1	1	1
G'	σ_1	5	5	5	9	9	9	9	9	9	5	9	1	4	2	3
	α_1	6	6	5	10	10	10	10	10	10	6	10	3	2	4	1
	α_2	7	7	6	11	11	11	11	11	11	6	11	3	2	4	1
	β_1	7	5	7	12	12	12	12	12	12	7	12	4	1	3	2
	β_2	6	8	8	13	13	13	13	13	13	7	13	4	1	3	2
	γ_1	5	7	8	14	14	14	14	14	14	8	14	2	3	1	4
	γ_2	8	6	7	15	15	15	15	15	15	8	15	2	3	1	4
	σ_2	8	8	6	16	16	16	16	16	16	5	16	1	4	2	3
G''	σ_1	9	9	9	17	17	17	17	17	17	9	17	1	3	4	2
	α_1	10	10	9	18	18	18	18	18	18	10	18	4	2	1	3
	α_2	11	11	10	19	19	19	19	19	19	10	19	4	2	1	3
	β_1	11	9	11	20	20	20	20	20	20	11	20	2	4	3	1
	β_2	10	12	12	21	21	21	21	21	21	11	21	2	4	3	1
	γ_1	9	11	12	22	22	22	22	22	22	12	22	3	1	2	4
	γ_2	12	10	11	23	23	23	23	23	23	12	23	3	1	2	4
	σ_2	12	12	10	24	24	24	24	24	24	9	24	1	3	4	2
K	σ_1	13	13	13	4	2	20	24	12	14	13	25	2	3	3	2
	α_1	14	14	13	1	7	19	23	15	13	14	26	4	1	1	4
	α_2	15	15	14	8	6	18	22	14	12	14	27	4	1	1	4
	β_1	15	13	15	7	1	17	21	11	9	15	28	1	4	4	1
	β_2	14	16	16	6	8	24	20	20	16	15	29	1	4	4	1
	γ_1	13	15	16	3	5	23	19	9	11	16	30	3	2	2	3
	γ_2	16	14	15	2	4	22	18	16	10	16	31	3	2	2	3
	σ_2	16	16	14	5	3	21	17	13	15	13	32	2	3	3	2
K'	σ_1	17	17	17	10	12	6	2	24	18	17	33	4	2	4	2
	α_1	18	18	17	15	9	1	5	19	17	18	34	1	3	1	3
	α_2	19	19	18	14	16	8	4	18	24	18	35	1	3	1	3
	β_1	19	17	19	9	15	3	7	23	21	19	36	2	4	2	4
	β_2	18	20	20	16	14	2	6	22	20	19	37	2	4	2	4
	γ_1	17	19	20	13	11	5	1	21	23	20	38	3	1	3	1
	γ_2	20	18	19	12	10	4	8	20	22	20	39	3	1	3	1
	σ_2	20	20	18	11	13	7	3	17	19	17	40	4	2	4	2
K''	σ_1	21	21	21	24	22	10	14	6	4	21	41	3	3	4	4
	α_1	22	22	21	21	19	13	9	5	7	22	42	4	4	3	3
	α_2	23	23	22	20	18	12	16	4	6	22	43	4	4	3	3
	β_1	23	21	23	19	21	15	11	1	3	23	44	2	2	1	1
	β_2	22	24	24	18	20	14	10	8	2	23	45	2	2	1	1
	γ_1	21	23	24	23	17	9	13	3	1	24	46	1	1	2	2
	γ_2	24	22	23	22	24	16	12	2	8	24	47	1	1	2	2
	σ_2	24	24	22	17	23	11	15	7	5	21	48	3	3	4	4

Tabelle 4a (Schluss)

	D_3				C_{3v}				C_{3i}				C_3			
	111	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$1\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}1$	111	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$1\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}1$	111	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$1\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}1$	111	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$1\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}1$
G																
σ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
α_1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
α_2	3	3	3	3	3	3	3	3	2	2	2	2	3	3	3	3
β_1	4	4	4	4	4	4	4	4	3	3	3	3	4	4	4	4
β_2	5	5	5	5	5	5	5	5	3	3	3	3	5	5	5	5
γ_1	6	6	6	6	6	6	6	6	4	4	4	4	6	6	6	6
γ_2	7	7	7	7	7	7	7	7	4	4	4	4	7	7	7	7
σ_2	8	8	8	8	8	8	8	8	1	1	1	1	8	8	8	8
G'																
σ_1	1	7	3	5	1	7	3	5	1	4	2	3	1	7	3	5
α_1	4	2	6	8	4	2	6	8	3	2	4	1	4	2	6	8
α_2	5	3	7	1	5	3	7	1	3	2	4	1	5	3	7	1
β_1	6	8	4	2	6	8	4	2	4	1	3	2	6	8	4	2
β_2	7	1	5	3	7	1	5	3	4	1	3	2	7	1	5	3
γ_1	2	4	8	6	2	4	8	6	2	3	1	4	2	4	8	6
γ_2	3	5	1	7	3	5	1	7	2	3	1	4	3	5	1	7
σ_2	8	6	2	4	8	6	2	4	1	4	2	3	8	6	2	4
G''																
σ_1	1	5	7	3	1	5	7	3	1	3	4	2	1	5	7	3
α_1	6	2	8	4	6	2	8	4	4	2	1	3	6	2	8	4
α_2	7	3	1	5	7	3	1	5	4	2	1	3	7	3	1	5
β_1	2	6	4	8	2	6	4	8	2	4	3	1	2	6	4	8
β_2	3	7	5	1	3	7	5	1	2	4	3	1	3	7	5	1
γ_1	4	8	2	6	4	8	2	6	3	1	2	4	4	8	2	6
γ_2	5	1	3	7	5	1	3	7	3	1	2	4	5	1	3	7
σ_2	8	4	6	2	8	4	6	2	1	3	4	2	8	4	6	2
K																
σ_1	3	5	5	3	2	4	4	2	5	5	5	5	9	9	9	9
α_1	6	8	8	6	7	1	1	7	6	6	6	6	10	10	10	10
α_2	7	1	1	7	6	8	8	6	6	6	6	6	11	11	11	11
β_1	8	6	6	8	1	7	7	1	7	7	7	7	12	12	12	12
β_2	1	7	7	1	8	6	6	8	7	7	7	7	13	13	13	13
γ_1	4	2	2	4	5	3	3	5	8	8	8	8	14	14	14	14
γ_2	5	3	3	5	4	2	2	4	8	8	8	8	15	15	15	15
σ_2	2	4	4	2	3	5	5	3	5	5	5	5	16	16	16	16
K'																
σ_1	7	3	7	3	6	2	6	2	6	8	7	5	11	15	13	9
α_1	8	4	8	4	1	5	1	5	7	5	6	8	12	16	10	14
α_2	1	5	1	5	8	4	8	4	7	5	6	8	13	9	11	15
β_1	2	6	2	6	3	7	3	7	5	7	8	6	16	12	14	10
β_2	3	7	3	7	2	6	2	6	5	7	8	6	9	13	15	11
γ_1	4	8	4	8	5	1	5	1	8	6	5	7	14	10	16	12
γ_2	5	1	5	1	4	8	4	8	8	6	5	7	15	11	9	13
σ_2	6	2	6	2	7	3	7	3	6	8	7	5	10	14	12	16
K''																
σ_1	5	5	7	7	4	4	6	6	8	5	7	6	15	9	13	11
α_1	6	6	4	4	7	7	5	5	6	7	5	8	10	12	16	14
α_2	7	7	5	5	6	6	4	4	6	7	5	8	11	13	9	15
β_1	2	2	8	8	3	3	1	1	5	8	6	7	16	14	10	12
β_2	3	3	1	1	2	2	8	8	5	8	6	7	9	15	11	13
γ_1	8	8	2	2	1	1	3	3	7	6	8	5	12	10	14	16
γ_2	1	1	3	3	8	8	2	2	7	6	8	5	13	11	15	9
σ_2	4	4	6	6	5	5	7	7	8	5	7	6	14	16	12	10

Tabelle 4b. *Hypohexagonale Syngonie*

		D _{6h}	D ₆	C _{6h}	C _{6v}	C ₆	D _{3h}		D _{3d}		D ₃		C _{3h}	C _{3v}		C _{3i}	C ₃
		100 010		100 010		100 010		100 010		100 010		100 010		100 010		100 010	
G	σ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	α_1	1	2	2	1	2	2	1	1	2	2	2	2	1	2	2	2
	α_2	1	1	2	2	3	1	2	1	2	1	3	3	2	3	2	3
	β_1	1	2	2	1	2	1	2	2	1	3	4	3	3	1	3	4
	β_2	1	1	2	2	3	2	1	2	1	4	1	2	4	4	3	5
	γ_1	1	2	1	2	4	1	1	2	2	3	2	1	4	3	4	6
	γ_2	1	1	1	1	1	2	2	2	2	4	3	4	3	2	4	7
	σ_2	1	2	1	2	4	2	2	1	1	2	4	4	2	4	1	8
H ₁	σ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	α_1	1	2	2	1	2	2	1	1	2	2	2	2	1	2	2	2
	α_2	1	1	2	2	3	1	2	1	2	1	3	3	2	3	2	3
	β_1	1	2	2	1	2	1	2	2	1	3	4	3	3	1	3	4
	β_2	1	1	2	2	3	2	1	2	1	4	1	2	4	4	3	5
	γ_1	1	2	1	2	4	1	1	2	2	3	2	1	4	3	4	6
	γ_2	1	1	1	1	1	2	2	2	2	4	3	4	3	2	4	7
	σ_2	1	2	1	2	4	2	2	1	1	2	4	4	2	4	1	8
H ₂	σ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	α_1	1	2	2	1	2	2	1	1	2	2	2	2	1	2	2	2
	α_2	1	1	2	2	3	1	2	1	2	1	3	3	2	3	2	3
	β_1	1	2	2	1	2	1	2	2	1	3	4	3	3	1	3	4
	β_2	1	1	2	2	3	2	1	2	1	4	1	2	4	4	3	5
	γ_1	1	2	1	2	4	1	1	2	2	3	2	1	4	3	4	6
	γ_2	1	1	1	1	1	2	2	2	2	4	3	4	3	2	4	7
	σ_2	1	2	1	2	4	2	2	1	1	2	4	4	2	4	1	8
		D _{2h}			D ₂			C _{2v} ^(H)			C _{2v} ^(N)						
		100	110	110	100	110	110	100	110	110	100	010	110	310	110	310	
G	σ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	α_1	1	2	2	2	2	2	2	1	2	2	2	1	2	2	2	2
	α_2	1	2	2	1	3	3	2	2	3	3	1	2	3	3	3	3
	β_1	1	2	2	2	2	2	1	2	2	2	1	2	3	3	3	3
	β_2	1	2	2	1	3	3	2	2	3	3	2	1	2	2	2	2
	γ_1	1	1	1	2	4	4	2	2	4	4	1	1	1	1	1	1
	γ_2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	4	4	4	4
	σ_2	1	1	1	2	4	4	2	4	4	4	2	2	4	4	4	4
H ₁	σ_1	2	3	2	3	5	3	3	5	2	3	3	5	5	3	2	2
	α_1	2	1	3	4	4	5	3	1	5	4	3	4	1	5	5	5
	α_2	2	1	3	3	1	6	4	4	6	3	4	1	4	6	6	6
	β_1	2	1	3	4	4	5	3	1	5	3	4	1	4	6	6	6
	β_2	2	1	3	3	1	6	4	4	6	4	3	4	1	5	5	5
	γ_1	2	3	2	4	6	2	4	6	3	3	3	5	5	3	2	2
	γ_2	2	3	2	3	5	3	3	5	2	4	4	6	6	2	3	3
	σ_2	2	3	2	4	6	2	4	6	3	4	4	6	6	2	3	3
H ₂	σ_1	3	2	3	5	3	6	5	2	5	5	5	3	2	6	5	5
	α_1	3	3	1	6	6	4	5	5	1	6	5	6	5	4	1	1
	α_2	3	3	1	5	5	1	6	5	4	5	6	5	6	1	4	4
	β_1	3	3	1	6	6	4	5	6	1	5	6	5	6	1	4	4
	β_2	3	3	1	5	5	1	6	6	4	6	5	6	5	4	1	1
	γ_1	3	2	3	6	2	5	6	3	6	5	5	3	2	6	5	5
	γ_2	3	2	3	5	3	6	5	2	5	6	6	2	3	5	6	6
	σ_2	3	2	3	6	2	5	6	3	6	6	6	2	3	5	6	6

Tabelle 4b (Fortsetzung)

	$C_{2h}^{(H)}$	$C_{2h}^{(N)}$						$C_2^{(H)}$	$C_2^{(N)}$					
		100	010	110	$\bar{3}\bar{1}0$	$\bar{1}\bar{1}0$	310		100	010	110	$\bar{3}\bar{1}0$	$\bar{1}\bar{1}0$	310
G	σ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	α_1	2	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	α_2	2	1	2	2	2	2	3	1	3	3	3	3	3
	β_1	2	2	1	3	3	3	2	3	4	4	4	4	4
	β_2	2	2	1	3	3	3	3	4	1	5	5	5	5
	γ_1	1	2	2	4	4	4	4	3	2	6	6	6	6
	γ_2	1	2	2	4	4	4	1	4	3	7	7	7	7
	σ_2	1	1	1	1	1	1	4	2	4	8	8	8	8
H_1	σ_1	3	3	3	5	5	2	3	5	5	9	9	3	5
	α_1	4	3	4	1	4	5	5	6	6	8	6	9	9
	α_2	4	3	4	1	4	5	5	7	5	7	1	7	10
	β_1	4	4	3	4	1	6	6	6	7	8	6	8	11
	β_2	4	4	3	4	1	6	6	7	8	5	7	1	12
	γ_1	3	4	4	6	6	3	2	8	7	6	10	10	4
	γ_2	3	4	4	6	6	3	2	5	8	7	11	11	5
	σ_2	3	3	3	5	5	2	3	8	6	8	12	12	2
H_2	σ_1	5	5	5	2	3	5	6	9	9	3	5	10	12
	α_1	6	5	6	5	6	1	4	10	10	10	9	10	8
	α_2	6	5	6	5	6	1	4	11	9	11	12	11	1
	β_1	6	6	5	6	5	4	1	10	11	12	10	12	6
	β_2	6	6	5	6	5	4	1	11	12	9	11	9	7
	γ_1	5	6	6	3	2	6	5	12	11	10	4	2	11
	γ_2	5	6	6	3	2	6	5	9	12	11	5	3	12
	σ_2	5	5	5	2	3	5	6	12	10	12	2	4	9
	$C_s^{(H)}$	$C_s^{(N)}$						C_i	C_1					
		100	010	110	$\bar{3}\bar{1}0$	$\bar{1}\bar{1}0$	310							
G	σ_1	1	1	1	1	1	1	1	1					
	α_1	2	1	2	2	2	2	2	2					
	α_2	3	2	3	3	3	3	3	2					
	β_1	3	3	1	4	4	4	4	3					
	β_2	2	4	4	5	5	5	5	3					
	γ_1	1	4	3	6	6	6	6	4					
	γ_2	4	3	2	7	7	7	7	4					
	σ_2	4	2	4	8	8	8	8	1					
H_1	σ_1	5	5	5	9	9	2	4	5					
	α_1	6	5	6	1	7	9	9	6					
	α_2	7	6	7	8	6	10	10	6					
	β_1	7	7	5	7	1	11	11	7					
	β_2	6	8	8	6	8	12	12	7					
	γ_1	5	8	7	10	10	5	3	8					
	γ_2	8	7	6	11	11	4	2	8					
	σ_2	8	6	8	12	12	3	5	5					
H_2	σ_1	9	9	9	2	4	9	11	9					
	α_1	10	9	10	9	11	1	7	10					
	α_2	11	10	11	12	10	8	6	10					
	β_1	11	11	9	11	9	7	1	11					
	β_2	10	12	12	10	12	6	8	11					
	γ_1	9	12	11	5	3	12	10	12					
	γ_2	12	11	10	4	2	11	9	12					
	σ_2	12	10	12	3	5	10	12	9					

im R^{II} und R^{III} nur C_{nv} (einschliesslich C_s) und C_n (soweit nicht in einem C_{nv} enthalten) selbständig werden. Den Formen kommen dann folgende Anzahlen von Freiheitsgraden zu:

im R^{I} für die Symmetriebedingung C_1 1, für C_s 0

im R^{II} für C_1 2, für C_s 1, für C_n und C_{nv} ($n > 1$) 0

im R^{III} für C_1 3, für C_s 2, für C_n und C_{nv} ($n > 1$) 1, für alle übrigen 0.

Die im Abschnitt 2 gegebene Aufzählung der möglichen Formenelemente erfährt damit die Einschränkung, dass als Formen ohne Freiheitsgrad nur Punktner in Frage kommen.

Denkt man sich ein einzelnes Formenelement aus der Konfiguration herausgenommen, so besitzt es selbst wieder Symmetrieeigenschaften. Dieser Eigensymmetrie der Formenelemente entspricht eine Untergruppe von K_h , wenn es sich um einen Punkt, bzw von $D_{\infty h}$, wenn es sich um eine Richtung oder Ebene handelt. Insbesondere ist die höchstmögliche Eigensymmetrie für Punkte im R^{I} als C_s , im R^{II} als $C_{\infty v}$, im R^{III} als K_h , für Richtungen im R^{II} als C_{2v} , im R^{III} als $D_{\infty h}$, und für Ebenen im R^{III} als $D_{\infty h}$ gegeben. Natürlich muss stets die Symmetriebedingung der Form in der Eigensymmetrie ihrer Elemente als Untergruppe enthalten sein.

Andererseits lässt sich einer gegebenen Form als ganzes, bei beliebiger Annahme über die Eigensymmetrie der Elemente, die höchstsymmetrische mit ihr verträgliche Punktgruppe als Anordnungs- oder Lagesymmetrie eindeutig zuordnen. In diesem Sinne haben H. A. JAHN und E. TELLER (12) die Symmetriebedingungen für die zur Erzeugung der meisten dreidimensionalen Lagesymmetriegruppen notwendigen und hinreichenden Formen oder Formenkombinationen angegeben. Dabei ist zu berücksichtigen, dass in den Punktgruppen unendlicher Ordnung nur die ein- und zweizähligen Formen

$Z = 1$ K_h in K_h , K in K , $D_{\infty h}$ in $D_{\infty h}$, $C_{\infty v}$ in $C_{\infty v}$, D_{∞} in D_{∞} , $C_{\infty h}$ in $C_{\infty h}$,
 C_{∞} in C_{∞} ;

$Z = 2$ $C_{\infty v}$ in $D_{\infty h}$, C_{∞} in D_{∞} , C_{∞} in $C_{\infty h}$

eine endliche Zahl von Elementen besitzen. Beschränkt man sich aber auf endliche Zähligkeit und damit auf diese Spezialformen, so verliert die Unterscheidung von K_h und K , von $D_{\infty h}$, D_{∞} und $C_{\infty h}$, sowie von $C_{\infty v}$ und C_{∞} ihren Sinn; als Lagesymmetriegruppen unendlicher Ordnung sind dann nur $C_{\infty v}$, $D_{\infty h}$ und K_h möglich.

Wenn ungleichwertige Elemente auseinandergehalten werden können, sind die einzelnen Lagesymmetriegruppen durch Formen bzw. Kombinationen folgender Symmetriebedingung eindeutig bestimmt:

- im R^I C_1 durch $2C_1$, C_s durch $1(C_1, C_s)$;
 im R^{II} C_1 durch $3C_1$, C_s durch $2(C_1, C_s)$; für $n > 1$ C_n durch $2C_1$, C_{nv} durch $1(C_1, C_s)$; $C_{\infty v}$ durch $1C_{\infty v}$;
 im R^{III} C_1 durch $4C_1$, C_i durch $3C_1$, C_s durch $3(C_1, C_s)$; für $n > 1$ C_n durch $2C_1$, S_n durch $2C_1$, C_{nh} durch $2(C_1, C_s)$, C_{ni} durch $1C_1$, C_{nv} durch $1(C_1, C_s) + 1(C_1, C_s, C_{nv})$, D_n durch $1C_1$, D_{nd} durch $1(C_1, C_s)$, D_{nh} durch $1(C_1, C_s, C_{2v})$; T durch $1C_1$, T_h durch $1(C_1, C_s)$, T_d durch $1(C_1, C_s, C_{3v})$, O durch $1C_1$, O_h durch $1(C_1, C_s, C_{2v}, C_{3v}, C_{4v})$, I durch $1C_1$, I_h durch $1(C_1, C_s, C_{2v}, C_{3v}, C_{5v})$; $C_{\infty v}$ durch $2C_{\infty v}$, $D_{\infty h}$ durch $1C_{\infty v}$, K_h durch $1K_h$.

Wie im übrigen Eigensymmetrie und Lagesymmetrie zusammenhängen, ist — besonders im Hinblick auf die Deutung von Schwingungsspektren — schon an anderer Stelle (14) aufgezeigt worden; dort findet sich auch eine vollständige Aufzählung der möglichen Punktsymmetriegruppen für zwei- bis zwölfzählige Formen. Um nun aber auf die Zyklendarstellung der Abschnitte 2 und 4 zurückzukommen, seien nachstehend die Symmetrieeformeln und Bezeichnungen sämtlicher allgemeiner und spezieller Formen gegeben, die durch ein- bis dreidimensionale Punktgruppen endlicher Ordnung erzeugt werden können. Man ersieht daraus, dass in allen Fällen (für sich oder in zusammengesetzten Symbolen) genau N Einerzyklen auftreten, wobei N wieder die Ordnung der gesamten Gruppe bedeutet. Die römischen Ziffern beziehen sich auf die im Abschnitt 4 (Tabelle 1) eingeführten Typen von isozyklischen Punktgruppen, und für g ist wieder 1 bei geradem, 0 bei ungeradem n zu setzen. $\{F_n\}$ steht für die Summe der Zyklen einer Ordnung $x > 2$, welche durch die bereits erläuterte Auflösung der Hauptachse in ihre Unterachsen erhalten werden.

Formen eindimensionaler Punktgruppen:

1. Z = 2

$$\frac{1}{2} [1 F_1^2 + 1 F_2^1] \\ C_1 \text{ in } C_s \text{ (symmetrisch)}$$

2. Z = 1

$$1 [1 F_1^1] \\ C_1 \text{ in } C_1 \text{ (asymmetrisch)} \\ \frac{1}{2} [2 F_1^1] \\ C_s \text{ in } C_s \text{ (zentral)}$$

Formen zweidimensionaler Punktgruppen:

1. $Z = N$

$$\text{I. } \frac{1}{n} [1 F_1^n + g F_2^{n/2} + \{F_n^{n/x}\}]$$

C_1 in C_n (n-gonal)

$$\text{II. } \frac{1}{2n} [1 F_1^{2n} + (n+g) F_2^n + \{F_n^{2n/x}\}]$$

C_1 in C_{nv} (di-n-gonal)

2. $Z = N/2$

$$\text{II. } \frac{1}{2n} [1 F_1^n + g \frac{n}{2} F_1^2 F_2^{(n-2)/2} + g \left(\frac{n}{2} + 1\right) F_2^{n/2} + (1-g)n F_1 F_2^{(n-1)/2} + \{F_n^{n/x}\}]$$

C_s in C_{nv} (n-gonal)

3. $Z = 1$

in allen Gruppen $\frac{1}{N} [N F_1^1]$

C_n in C_n , C_{nv} in C_{nv} (zentral)

Formen dreidimensionaler Punktgruppen:

a) wirtelig (einschliesslich mono- und digonal):

1. $Z = N$

$$\text{I. } \frac{1}{n} [1 F_1^n + g F_2^{n/2} + \{F_n^{n/x}\}]$$

C_1 in C_n (für $n=1$ pedial, für $n=2$ sphenoidisch, für $n>2$ n-gonal-pyramidal); C_1 in S_n mit $n \equiv 0 \pmod{4}$ ($\frac{1}{2}$ n-gonal-streptoedrisch)

$$\text{II. } \frac{1}{2n} [1 F_1^{2n} + (n+g) F_2^n + \{F_n^{2n/x}\}]$$

C_1 in C_{nv} (für $n=1$ (C_s) domatisch, für $n>1$ di-n-gonal-pyramidal); C_1 in D_n (für $n=1$ (C_2) sphenoidisch, für $n=2$ disphe-noidisch, für $n>2$ n-gonal-trapezoedrisch); C_1 in D_{2d} mit $n \equiv 0 \pmod{2}$ (für $n=2$ (C_{2h}) didigonal-prismatisch, für $n>2$ di- $\frac{1}{2}$ n-gonal-skalenoedrisch)

$$\text{II'. } \frac{1}{2n} [1 F_1^{2n} + (1+2g) F_2^n + \{F_n^{2n/x}\}]$$

C_1 in C_{nh} (für $n=1$ (C_s) domatisch, für $n=2$ didigonal-prisma-tisch, für $n>2$ n-gonal-dipyramidal); C_1 in C_{ni} mit $n \equiv 1 \pmod{2}$ (für $n=1$ (C_i) pinakoidal, für $n=3$ rhomboedrisch, für $n>3$ n-gonal-streptoedrisch)

$$\text{III}'. \quad \frac{1}{4n} [F_1^{4n} + (2n+1+g) F_2^{2n} + \{F_n^{4n/x}\}]$$

C_1 in D_{nh} (für $n=1$ (C_{2v}) didigonal-pyramidal, für $n>1$ di-n-gonal-dipyramidal)

2. $Z = N/2$

$$\text{II}. \quad \frac{1}{2n} [1 F_1^n + g \frac{n}{2} F_1^2 F_2^{(n-2)/2} + g \left(\frac{n}{2} + 1\right) F_2^{n/2} + (1-g)n F_1^1 F_2^{(n-1)/2} + \{F_n^{n/x}\}]$$

C_s in C_{nv} (für $n=1$ (C_s) pedial, für $n=2$ sphenoidisch, für $n>2$ n-gonal-pyramidal); C_2 in D_n (für $n=1$ (C_2) pedial, für $n=2$ pinakoidal, für $n>2$ n-gonal-prismatisch); C_s in $D_{\frac{n}{2}d}$ mit $n \equiv 0 \pmod{2}$ (für $n=2$ (C_{2h}) pinakoidal, für $n=4$ tetragonal-disphenoidisch, für $n=6$ rhomboedrisch, für $n>6$ $\frac{1}{2}$ n-gonal-streptodrisch); C_2 in $D_{\frac{n}{2}d}$ mit $n \equiv 0 \pmod{2}$ (für $n=2$ (C_{2h}) pinakoidal, für $n>2$ n-gonal-prismatisch)

$$\text{II}'. \quad \frac{1}{2n} [2 F_1^n + 2g F_2^{n/2} + \{F_n^{n/x}\}]$$

C_s in C_{nh} (für $n=1$ (C_s) pedial, für $n=2$ pinakoidal, für $n>2$ n-gonal-prismatisch)

$$\text{III}. \quad \frac{1}{4n} [2 F_1^{2n} + 2(n+g) F_2^n + \{F_n^{2n/x}\}]$$

$C_s(h)$ in D_{nh} (für $n=1$ (C_{2v}) sphenoidisch, für $n>1$ di-n-gonal-prismatisch)

$$\frac{1}{4n} \left[1 F_1^{2n} + g \frac{n}{2} F_1^4 F_2^{(n-2)/2} + g \left(\frac{3n}{2} + 2\right) F_2^n + (1-g)(n F_1^2 F_2^{(n-1)/2} + n F_2^n) + \{F_n^{2n/x}\} \right]$$

$C_s(v)$ in D_{nh} (für $n=1$ (C_{2v}) sphenoidisch, für $n=2$ didigonal-prismatisch, für $n>2$ n-gonal-dipyramidal)

3. $Z = N/4$

$$\text{III}. \quad \frac{1}{4n} [2 F_1^n + g n F_1^2 F_2^{(n-2)/2} + g(n-2) F_2^{n/2} + (1-g) 2n F_1^1 F_2^{(n-1)/2} + \{F_n^{n/x}\}]$$

C_{2v} in D_{nh} (für $n=1$ (C_{2v}) pedial, für $n=2$ pinakoidal, für $n>2$ n-gonal-prismatisch)

4. $Z = 2$

in allen Kolonnen $\frac{1}{N} \left[\frac{N}{2} F_1^2 + \frac{N}{2} F_2^1 \right]$

C_2^2 in S_n mit $n \equiv 0 \pmod{4}$, C_n in D_n , $C_{\frac{n}{2}}$ in $D_{\frac{n}{2}d}$ mit $n \equiv 0 \pmod{2}$, C_n in C_{nh} , C_n in C_{ni} mit $n \equiv 1 \pmod{2}$, C_{nv} in D_{nh} (basis-pinakoidal)

5. $Z = 1$

in allen Kolonnen $\frac{1}{N} [N F_1^1]$

C_n in C_n , C_{nv} in C_{nv} (basispedial); S_n in S_n mit $n \equiv 0 \pmod{4}$, D_n in D_n , $D_{\frac{n}{2}}^2$ in $D_{\frac{n}{2}d}$ mit $n \equiv 0 \pmod{2}$, C_{nh} in C_{nh} , C_{ni} in C_{ni} mit $n \equiv 1 \pmod{2}$, D_{nh} in D_{nh} (zentral)

b) isometrisch:

1. $\mathbf{Z} = \mathbf{N}$

$$\text{I a. } \frac{1}{12} [1 \mathbf{F}_1^{12} + 3 \mathbf{F}_2^6 + 8 \mathbf{F}_3^4] \\ \mathbf{C}_1 \text{ in } \mathbf{T} \text{ (tetraedrisch-pentagondodekaedrisch)}$$

$$\text{I b. } \frac{1}{24} [1 \mathbf{F}_1^{24} + 7 \mathbf{F}_2^{12} + 8 \mathbf{F}_3^8 + 8 \mathbf{F}_6^4] \\ \mathbf{C}_1 \text{ in } \mathbf{T}_h \text{ (dyakisdodekaedrisch)}$$

$$\text{I b'. } \frac{1}{24} [1 \mathbf{F}_1^{24} + 9 \mathbf{F}_2^{12} + 8 \mathbf{F}_3^8 + 6 \mathbf{F}_4^6] \\ \mathbf{C}_1 \text{ in } \mathbf{T}_d \text{ (hexakistetraedrisch); } \mathbf{C}_1 \text{ in } \mathbf{O} \text{ (pentagonikositetraedrisch)}$$

$$\text{I c. } \frac{1}{48} [1 \mathbf{F}_1^{48} + 19 \mathbf{F}_2^{24} + 8 \mathbf{F}_3^{16} + 12 \mathbf{F}_4^{12} + 8 \mathbf{F}_6^8] \\ \mathbf{C}_1 \text{ in } \mathbf{O}_h \text{ (hexakisoktaedrisch)}$$

$$\text{II a. } \frac{1}{60} [1 \mathbf{F}_1^{60} + 15 \mathbf{F}_2^{30} + 20 \mathbf{F}_3^{20} + 24 \mathbf{F}_5^{12}] \\ \mathbf{C}_1 \text{ in } \mathbf{I} \text{ (pentagonoid-hexekontaedrisch)}$$

$$\text{II b. } \frac{1}{120} [1 \mathbf{F}_1^{120} + 31 \mathbf{F}_2^{60} + 20 \mathbf{F}_3^{40} + 24 \mathbf{F}_5^{24} + 20 \mathbf{F}_6^{20} + 24 \mathbf{F}_{10}^{12}] \\ \mathbf{C}_1 \text{ in } \mathbf{I}_h \text{ (hekatonikosaedrisch)}$$

2. $\mathbf{Z} = \mathbf{N}/2$

$$\text{I a. } \frac{1}{12} [1 \mathbf{F}_1^6 + 3 \mathbf{F}_1^2 \mathbf{F}_2^2 + 8 \mathbf{F}_3^2] \\ \mathbf{C}_2 \text{ in } \mathbf{T} \text{ (hexaedrisch)}$$

$$\text{I b. } \frac{1}{24} [1 \mathbf{F}_1^{12} + 4 \mathbf{F}_2^6 + 3 \mathbf{F}_1^4 \mathbf{F}_2^4 + 8 \mathbf{F}_3^4 + 8 \mathbf{F}_6^2] \\ \mathbf{C}_s \text{ in } \mathbf{T}_h \text{ (pentagondodekaedrisch)}$$

$$\text{I b'. } \frac{1}{24} [1 \mathbf{F}_1^{12} + 3 \mathbf{F}_2^6 + 6 \mathbf{F}_1^2 \mathbf{F}_2^5 + 8 \mathbf{F}_3^4 + 6 \mathbf{F}_4^3] \\ \mathbf{C}_s \text{ in } \mathbf{T}_d \text{ (triakistetraedrisch oder deltoiddodekaedrisch); } \mathbf{C}_2 \text{ in } \mathbf{O} \\ \text{(rhombendodekaedrisch)}$$

$$\text{I c. } \frac{1}{48} [1 \mathbf{F}_1^{24} + 16 \mathbf{F}_2^{12} + 3 \mathbf{F}_1^8 \mathbf{F}_2^8 + 8 \mathbf{F}_3^8 + 12 \mathbf{F}_4^6 + 8 \mathbf{F}_6^4] \\ \mathbf{C}_s (\mathbf{H}) \text{ in } \mathbf{O}_h \text{ (tetrakishexaedrisch)}$$

$$\frac{1}{48} [1 \mathbf{F}_1^{24} + 13 \mathbf{F}_2^{12} + 6 \mathbf{F}_1^4 \mathbf{F}_2^{10} + 8 \mathbf{F}_3^8 + 12 \mathbf{F}_4^6 + 8 \mathbf{F}_6^4] \\ \mathbf{C}_s (\mathbf{N}) \text{ in } \mathbf{O}_h \text{ (triakisoktaedrisch oder deltoidikositetraedrisch)}$$

$$\text{II a. } \frac{1}{60} [1 \mathbf{F}_1^{30} + 15 \mathbf{F}_1^2 \mathbf{F}_2^{14} + 20 \mathbf{F}_3^{10} + 24 \mathbf{F}_5^6] \\ \mathbf{C}_2 \text{ in } \mathbf{I} \text{ (rhombentriakontaedrisch)}$$

$$\text{II b. } \frac{1}{120} [1 \mathbf{F}_1^{60} + 16 \mathbf{F}_2^{30} + 15 \mathbf{F}_1^4 \mathbf{F}_2^{28} + 20 \mathbf{F}_3^{20} + 24 \mathbf{F}_5^{12} + 20 \mathbf{F}_6^{10} + 24 \mathbf{F}_{10}^6] \\ \mathbf{C}_s \text{ in } \mathbf{I}_h \text{ (dodekakispentaedrisch oder ikosakistriedrisch oder} \\ \text{deltoidhexekontaedrisch)}$$

3. $Z = N/3$

$$\text{I a. } \frac{1}{12} [1 F_1^4 + 3 F_2^2 + 8 F_1^1 F_3^1] \\ C_3 \text{ in } T \text{ (tetraedrisch)}$$

$$\text{I b. } \frac{1}{24} [1 F_1^8 + 7 F_2^4 + 8 F_1^2 F_3^2 + 8 F_2^1 F_6^1] \\ C_3 \text{ in } T_h \text{ (oktaedrisch)}$$

$$\text{I b'. } \frac{1}{24} [1 F_1^8 + 9 F_2^4 + 8 F_1^2 F_3^2 + 6 F_4^2] \\ C_3 \text{ in } O \text{ (oktaedrisch)}$$

$$\text{II a. } \frac{1}{60} [1 F_1^{20} + 15 F_2^{10} + 20 F_1^2 F_3^6 + 24 F_5^4] \\ C_3 \text{ in } I \text{ (ikosaedrisch)}$$

4. $Z = N/4$

$$\text{I b. } \frac{1}{24} [1 F_1^4 + 1 F_2^3 + 3 F_1^2 F_2^2 + 3 F_1^4 F_2^1 + 8 F_3^2 + 8 F_6^1] \\ C_{2v} \text{ in } T_h \text{ (hexaedrisch)}$$

$$\text{I b'. } \frac{1}{24} [1 F_1^6 + 9 F_1^2 F_2^2 + 8 F_3^2 + 6 F_2^1 F_4^1] \\ C_{2v} \text{ in } T_d \text{ (hexaedrisch)}$$

$$\frac{1}{24} [1 F_1^6 + 6 F_2^3 + 3 F_1^2 F_2^2 + 8 F_3^2 + 6 F_1^2 F_4^1] \\ C_4 \text{ in } O \text{ (hexaedrisch)}$$

$$\text{I c. } \frac{1}{48} [1 F_1^{12} + 4 F_2^6 + 3 F_1^4 F_2^4 + 12 F_1^2 F_2^5 + 8 F_3^4 + 12 F_4^3 + 8 F_6^2] \\ C_{2v} \text{ in } O_h \text{ (rhombendodekaedrisch)}$$

$$\text{II b. } \frac{1}{120} [1 F_1^{30} + 1 F_2^{15} + 15 F_1^2 F_2^{14} + 15 F_1^4 F_2^{13} + 20 F_3^{10} + 24 F_5^6 + 20 F_6^5 + 24 F_{10}^3] \\ C_{2v} \text{ in } I_h \text{ (rhombentriakontaedrisch)}$$

5. $Z = N/5$

$$\text{II a. } \frac{1}{60} [1 F_1^{12} + 15 F_2^6 + 20 F_3^4 + 24 F_1^2 F_5^2] \\ C_5 \text{ in } I \text{ (dodekaedrisch)}$$

6. $Z = N/6$

$$\text{I b'. } \frac{1}{24} [1 F_1^4 + 3 F_2^2 + 6 F_1^2 F_2^1 + 8 F_1^1 F_3^1 + 6 F_4^1] \\ C_{3v} \text{ in } T_d \text{ (tetraedrisch)}$$

$$\text{I c. } \frac{1}{48} [1 F_1^8 + 13 F_2^4 + 6 F_1^4 F_2^2 + 8 F_1^2 F_3^2 + 12 F_4^2 + 8 F_2^1 F_6^1] \\ C_{3v} \text{ in } O_h \text{ (oktaedrisch)}$$

$$\text{II b. } \frac{1}{120} [1 F_1^{20} + 16 F_2^{10} + 15 F_1^4 F_2^8 + 20 F_1^2 F_3^6 + 24 F_5^4 + 20 F_2^1 F_6^3 + 24 F_{10}^2] \\ C_{3v} \text{ in } I_h \text{ (ikosaedrisch)}$$

7. $Z = N/8$

$$\text{I c. } \frac{1}{48} [1 F_1^6 + 7 F_2^3 + 9 F_1^2 F_2^2 + 3 F_1^4 F_2^1 + 8 F_3^2 + 6 F_1^2 F_4^1 + 6 F_2^1 F_4^1 + 8 F_6^1]$$

C_{4v} in O_h (hexaedrisch)

8. $Z = N/10$

$$\text{II b. } \frac{1}{120} [1 F_1^{12} + 16 F_2^6 + 15 F_1^4 F_2^4 + 20 F_3^4 + 24 F_1^2 F_5^2 + 20 F_6^2 + 24 F_2^1 F_{10}^1]$$

C_{5v} in I_h (dodekaedrisch)

9. $Z = 1$

in allen Kolonnen $\frac{1}{N} [N F_1^1]$

Vollsymmetrie in allen Gruppen (zentral)

Schliesslich ist zu beachten, dass bei geeigneter Ausnützung von Freiheitsgraden die Elemente gewisser Formen spezielle Lagen einnehmen können, ohne dass sich dabei ihre Symmetriebedingung ändert. Damit bleiben auch Zähligkeit und Symmetrieformel der Form erhalten. Zu einer derartigen Bildung von Grenzformen stehen die folgenden Übergangsmöglichkeiten zur Verfügung:

im R^I asymmetrisch $\rightarrow$ zentral,
 im R^{II} di-n-gonal $\rightarrow$ 2n-gonal,
 im R^{III} di-n-gonale Formen $\rightarrow$ 2n-gonale Formen; pedial $\rightarrow$ zentral;
 sphenoidisch oder domatisch $\rightarrow$ pinakoidal; n-gonal-pyramidal oder $\frac{1}{2}$ n-gonal-streptoedrisch $\rightarrow$ n-gonal-prismatisch; n-gonal-trapezoedrisch $\rightarrow$ n-gonal-streptoedrisch oder di-n-gonal-prismatisch oder n-gonal-dipyramidal; di- $\frac{1}{2}$ n-gonal-skalenoedrisch $\rightarrow$ di-n-gonal-prismatisch oder n-gonal-dipyramidal; disphenoidisch $\rightarrow$ tetraedrisch; rhomboedrisch $\rightarrow$ hexaedrisch; tetragonal-dipyramidal $\rightarrow$ oktaedrisch; tetraedrisch-pentagondodekaedrisch $\rightarrow$ pentagondodekaedrisch oder deltoiddodekaedrisch oder triakistetraedrisch; pentagondodekaedrisch $\rightarrow$ dodekaedrisch (regulär); pentagonikositetraedrisch oder dyakisdodekaedrisch $\rightarrow$ triakisoktaedrisch oder deltoidikositetraedrisch; pentagonikositetraedrisch oder hexakistetraedrisch $\rightarrow$ tetrakishehexaedrisch; pentagonoidhexekontaedrisch $\rightarrow$ dodekakispentaedrisch oder ikosakistriedrisch oder deltoidhexekontaedrisch.

Dieser Überblick zeigt, dass eine Form im allgemeinen mit mehreren Punktgruppen verträglich ist. Bei unbekannter Symmetriebedingung herrscht also Vieldeutigkeit bezüglich der erzeugenden Gruppe; daher rührt ja die Bedeutung der zehn kristallographischen zweidimensionalen

Punktgruppen als möglichen Flächensymmetrien der Kristalle. Immerhin kann die Vieldeutigkeit durch das Auftreten von Kombinationen verschiedener Formen eingeschränkt werden, und schliesslich lassen sich bei Kenntnis der Eigensymmetrie die erlaubten Symmetriebedingungen der Formenelemente wenigstens nach oben abgrenzen.

II. Translative Charaktere: Raumgruppen

7. Die Bedeutung der Charaktere; fixpunktfreie Operationen und Translationsgruppe

Es gibt Systeme, deren Symmetrieeigenschaften sich nicht vollständig durch die Operationen einer Punktgruppe beschreiben lassen. So sind die Elemente der im folgenden zu behandelnden Anordnungen gegenüber den entsprechenden Formenelementen einer Punktsymmetriegruppe gesetzmässig verschoben oder verdreht; damit wird das Verhalten des Systems zu den Symmetrieelementen der Punktgruppe entscheidend. Allerdings ist es nur eine Frage der Ausdrucksweise, ob man verschiedenes Verhalten zu den Punktsymmetrieelementen einführen will, oder überhaupt neuartige Symmetrieelemente, deren Operationen (gekoppelt) zusätzliche Translationen oder Rotationen enthalten. Die Physik ist bei der Darstellung der Molekülschwingungen den ersten Weg gegangen, die Kristallographie bei der Ableitung der Raumgruppen den zweiten. Da die Symmetrieelemente ohnehin nur in der Vorstellung existieren, ist der Unterschied beider Betrachtungsweisen durchaus unwesentlich; doch dürfte er der Hauptgrund dafür sein, dass man die weitgehende Analogie der erwähnten Sachgebiete lange übersehen hat. Diese Analogie, die sich sogar als Isomorphie fassen lässt, wird im IV. Teil deutlich werden.

Durch die Einführung sogenannter Charaktere ergibt sich nun die Möglichkeit einer „neutralen“ Darstellung derartiger Verhältnisse. Der Charakter einer Symmetrieoperation soll die zusätzliche Verschiebung (translative Charaktere) oder Drehung (rotative Charaktere) des Formenelements gegenüber seiner Lage in der starren Punktsymmetriegruppe zum Ausdruck bringen. Die Eigenschaft der Periodizität legt dafür eine Verwendung von Winkelfunktionen nahe; wegen der auftretenden Vieldeutigkeit erweist sich die $\cos$ -Funktion als besonders geeignet. Eine strenge Bestimmung des Charakterenbegriffs bleibt den Abschnitten 9 und 12 vorbehalten. Hier sei lediglich betont, dass der Charakter zwar die Zusatztranslation bzw. Zusatzrotation festlegt, aber die Frage offen

lässt, ob man für sie ein Symmetrieelement als solches oder das Verhalten des Systems verantwortlich machen will.

In der Theorie der Schwingungsspektren ist die Verwendung von Charakteren seit der Einführung gruppentheoretischer Methoden durch E. WIGNER (37) üblich; zur Darstellung der Raumgruppen wurde sie erst kürzlich von P. NIGGLI (24) vorgeschlagen. Die Behandlung der translativen Charaktere kann sich hier auf das wesentliche beschränken, da schon an anderer Stelle (15) anhand zahlreicher Beispiele darüber berichtet worden ist. Da überdies die Anordnung der im Abschnitt 4 aufgestellten Koordinatentafeln unmittelbar als Leerform dient, sind die formalen Grundlagen für die Einführung der Charakterentafeln bereits gegeben.

Durch geeignete Kombination von Punktsymmetrieeoperationen mit Translationen entstehen die im Abschnitt 1 erwähnten fixpunktfreien Symmetrieeoperationen, welche keinen Punkt des Raumes in sich selbst überführen, nämlich:

- im R^I Identität + Translation = Translation,
- im R^{II} Identität + Translation = Translation, Spiegelung + Translation (parallel zur Spiegelgeraden) = Gleitspiegelung,
- im R^{III} Identität + Translation = Translation, Spiegelung + Translation (parallel zur Spiegelebene) = Gleitspiegelung, Drehung + Translation (parallel zur Drehungsachse) = Schraubung.

Andere Kombinationen führen nicht zu neuartigen Symmetrieeoperationen: man überzeugt sich leicht davon, dass eine Kombination von Translation mit Spiegelung im R^I , mit Drehung im R^{II} , mit Drehinversion, Drehspiegelung oder Inversion im R^{III} , sowie das Hinzufügen von Translationen senkrecht zu den andern Symmetrieelementen gar keine fixpunktfreien Operationen ergeben, sondern lediglich die Lage des Symmetrieelements verändern. Ein fixpunktfreies Symmetrieelement ist offenbar durch seine Lage allein nicht vollständig gekennzeichnet: bei Gleitspiegelgeraden ist der Betrag der Gleitkomponente, bei Gleitspiegелеbenen der Betrag und die Richtung der Gleitkomponente, und bei Schraubenachsen der Betrag der Schraubungskomponente zusätzlich anzugeben.

Das Auftreten von Verschiebungen als Deckoperationen hat naturgemäss zur Folge, dass nicht nur die Anordnung der Formenelemente sich ins Unendliche erstreckt, sondern auch dass die Symmetrieelemente unendliche Parallelscharen bilden. In jedem Falle erfüllen die sämtlichen reinen Decktranslationen einschliesslich der Identitätsoperation die im Abschnitt 1 aufgezählten Gruppenpostulate. Daher lassen sie sich als die Elemente einer diskreten kommutativen Gruppe unendlicher Ordnung, der Translationsgruppe, auffassen. Wird die Translations-

gruppe durch t linear unabhängige Verschiebungsvektoren erzeugt, so ist sie t -dimensional; die Dimensionszahl des betrachteten Raumes stellt offenbar die obere Grenze für t dar. Sieht man vom Trivialfall $t=0$ ab, in welchem die Translationsgruppe zur Identitätsoperation entartet, so bildet die Gesamtheit der bezüglich ihrer Operationen gleichwertigen, d.h. translativ identischen Punkte für $t=1$ eine einfach-unendliche Kette, für $t=2$ ein zweifach-unendliches Netz, und für $t=3$ ein dreifach-unendliches Gitter.

Die kürzesten linear unabhängigen Translationsvektoren spannen den Bereich der Nichtidentität auf als den grössten Raumteil, in welchem — ausser den nur partiell dazuzurechnenden Grenzpunkten — keine zwei Punkte translativ identisch sind. Er ist im R^I eine primitive Strecke, im R^{II} ein primitives Parallelogramm, und im R^{III} ein primitives Parallelepiped. Der betrachtete Raum lässt sich aufbauen, indem man unendlich viele solcher primitiven Bereiche je nach der Dimensionszahl der Translationsgruppe zu Ketten, Netzen oder Gittern aneinanderreicht. Ganz im Sinne der zu Beginn zitierten PASCALSchen Symmetriedefinition genügt deshalb die Kenntnis der Elemente eines einzigen primitiven Bereichs, um die ganze unendliche Anordnung zu beherrschen. Der Elementarbereich, auf den man sich bei der Beschreibung einer Struktur bezieht, indem seine Kanten zu Einheitsvektoren gewählt werden, fällt allerdings nicht immer mit einem primitiven Bereich zusammen. Die Beziehungen zur phänomenologischen Kristallographie legen es nämlich nahe, die Einheitsvektoren in jedem Falle in kristallographische Achsen zu legen; eine solche symmetriegerechte Wahl des Bezugssystems führt aber oft zu n -fach primitiven (zentrierten) Elementarparallelogrammen und (flächen- oder raumzentrierten) Elementarparallelepipeden, deren jedes n translativ identische Elemente enthält.

Die Gestalt der Elementarbereiche wird durch die Symmetrie der Translationsgruppe bestimmt, die ihrerseits mit der isomorphen Punktgruppe verträglich sein muss. Damit ist die Möglichkeit gegeben, die jeweils mit Translationsgruppen von gleicher Symmetrie kombinierbaren kristallographischen Punktgruppen zu Systemen zusammenzufassen; einfache Analogiebeziehungen gestatten die Übertragung des Systembegriffs auf nichtkristallographische Punktgruppen im Sinne von S. 28.

Die möglichen Translationsgruppen wurden für dreidimensionale Gitter erstmals von BRAVAIS abgeleitet. Im folgenden seien die verschiedenen Typen des ein- bis dreidimensionalen Raumes zusammengestellt, wobei für jeden Fall auch die Punktsymmetriegruppe und gegebenenfalls das Raumgruppensymbol der Anordnung von Ketten-, Netz- oder Gitterpunkten angegeben wird:

Für einfach-periodische Anordnungen kommt nur die primitive Kette mit der Punktsymmetrie C_s im R^I , C_{2v} im R^{II} und $D_{\infty h}$ im R^{III} in Frage.

Für zweifach-periodische Anordnungen bestehen schon fünf Möglichkeiten, nämlich das primitive allgemeine Netz mit C_2 im R^{II} bzw. C_{2h} im R^{III} , das primitive Rechtecknetz mit C_{2v} im R^{II} bzw. D_{2h} im R^{III} , das zentrierte Rechtecknetz mit denselben Punktsymmetrien, das quadratische Netz mit C_{4v} im R^{II} bzw. D_{4h} im R^{III} , und das hexagonale Netz mit C_{6v} im R^{II} bzw. D_{6h} im R^{III} .

Für dreifach-periodische Anordnungen sind insgesamt 14 verschiedene Typen möglich, nämlich das primitive triklone Gitter mit C_1^I , das primitive monokline Gitter mit C_{2h}^I , das (basis-)flächenzentrierte monokline Gitter mit C_{2h}^3 ; das primitive orthorhombische Gitter mit D_{2h}^1 , das (basis-)flächenzentrierte orthorhombische Gitter mit D_{2h}^{19} , das allseitig flächenzentrierte orthorhombische Gitter mit D_{2h}^{23} , das raumzentrierte orthorhombische Gitter mit D_{2h}^{25} , das primitive tetragonale Gitter mit D_{4h}^1 , das (basisflächen- oder raumzentrierte) tetragonale Gitter mit D_{4h}^{17} , das rhomboedrische Gitter mit D_{3d}^5 , das hexagonale Gitter mit D_{6h}^1 , das primitive kubische Gitter mit O_h^1 , das allseitig flächenzentrierte kubische Gitter mit O_h^5 , und das raumzentrierte kubische Gitter mit O_h^9 .

Abweichend von der in den „Internationalen Tabellen“ (11) üblichen Darstellungsweise sollen hexagonale und trigonal-rhomboedrische Anordnungen im folgenden stets auf das von P. NIGGLI (18) verwendete doppeltprimitive orthohexagonale Elementarparallelogramm bzw. Elementarparallelepiped bezogen werden. Dabei stehen die Einheitsvektoren zueinander in der Beziehung $a = \sqrt{3} b$; die entsprechenden Transformationsgleichungen für die Überschriften der Tafeln wurden bereits im Abschnitt 4 gegeben. Die orthohexagonale Darstellung bietet den Vorteil der einfacheren Behandlung durch die Charakterentafeln, und ausserdem tritt in ihr der Zusammenhang mit den orthorhombisch-basisflächenzentrierten Gruppen klarer zutage.

Zur Erleichterung der Umrechnung seien noch die Transformationsmatrizen für den Übergang vom (in der beschreibenden Kristallographie üblichen) hexagonalen zum orthohexagonalen Bezugssystem und umgekehrt angegeben. Lässt man in den viergliedrigen hexagonalen Symbolen des R^{III} die dritte Grösse — die ja gleich der negativen Summe der beiden ersten ist — einfach weg, so erhält man:

I	II	III	IV
$\begin{vmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$

Die Transformationen sind nicht orthogonal. Von den Matrizen sind I und II sowie III und IV zueinander invers, I und IV sowie II und III zueinander transponiert, I und III sowie II und IV zueinander kontragredient. Für die Transformation von hexagonalen Punktkoordinaten xyz und Richtungsindices $[uvw]$ in orthohexagonale findet die Matrix I Anwendung, für die Rücktransformation von orthohexagonalen Punktkoordinaten und Richtungsindices in hexagonale die Matrix II. Demgegenüber ist für die Transformation hexagonaler Flächenindices (hkl) in orthohexagonale die Matrix III massgebend, und für die Rücktransformation orthohexagonaler Flächenindices in hexagonale die Matrix IV. Im R^{II} fallen bei sämtlichen Matrizen die dritten Zeilen und Spalten weg.

Bekanntlich entstehen nun die Raumgruppen durch geeignete Kombination einer Punktsymmetriegruppe mit einer Translationsgruppe. Dabei ist die Punktgruppe (endlicher Ordnung) Faktorgruppe der Raumgruppe bezüglich der Translationsgruppe (unendlicher Ordnung) als Normalteiler; sie ist zur Raumgruppe isomorph. Sehr schön kommt diese Beziehung etwa in der Operatordarstellung von F. SEITZ (33) für die dreidimensionalen Raumgruppen der Kristalle zum Ausdruck. Offenbar sind bei der Beschreibung einer Raumgruppe ausser der isomorphen Punktgruppe und der Translationsgruppe auch die allfälligen Zusatztranslationen der Punktsymmetrieeoperationen, also die Gleit- und Schraubungskomponenten, sowie die Lagebeziehungen der Symmetrieelemente zueinander wesentlich. Solche Grössen wurden denn auch von C. HERMANN (9) als sogenannte „Kennvektoren“ zur Ableitung der Raumgruppen herangezogen. Sie sind jedoch nicht voneinander unabhängig, sondern, wie P. NIGGLI (16) gezeigt hat, durch Symmetriesätze verknüpft. Auf die Symmetriesätze soll im Teil IV noch besonders eingegangen werden; schon hier sei aber angedeutet, dass die Zweckmässigkeit der Charakterendarstellung wohl vor allem auf der Tatsache beruht, dass sie den Symmetriesätzen in einfacher Weise Rechnung trägt.

Übrigens ist die im Abschnitt 2 gegebene Definition der Ordnung n einer Symmetrieeoperation für die fixpunktfreien Operationen insofern zu erweitern, als ihre n -malige Ausführung erstmals sämtliche Punkte des Raumes in translativ identische Punkte überführt. So werden den geschlossenen Zyklen der Punktsymmetrielehre die offenen Zyklen gegenübergestellt, welche in diskontinuierlichen Gruppen ebenfalls von endlicher Ordnung sind. Das bedeutet aber, dass sich alle im Teil I an Punktgruppen angestellten, mit der Zyklengliederung zusammenhängenden Überlegungen ohne weiteres auf die Raumgruppen übertragen lassen.

8. Systematik der Raumgruppen und Untergruppen

Im Abschnitt 2 wurden die Punktgruppen von den Raumgruppen abgegrenzt durch die Forderung, dass alle ihre Symmetrieeoperationen mindestens einen Punkt des Raumes fest lassen. Die gleichfalls übliche Ausdrucksweise, dass ihre sämtlichen Symmetrieelemente sich in einem Punkte schneiden, führt bei den asymmetrischen Gruppen C_1 zu Schwierigkeiten, da ja das Symmetrieelement der Identitätsoperation durch den ganzen Raum gegeben ist. In allen übrigen Fällen sieht man allerdings leicht ein, dass zwei Symmetrieelemente, die sich nicht schneiden, einander gegenseitig zu Parallelscharen vervielfachen. So entspricht denn auch

dem Hauptsymmetriepunkt der Punktgruppen, der auf sämtlichen Symmetrieelementen liegt, in den Raumgruppen im allgemeinen nicht nur eine Kette, ein Netz oder ein Gitter von translativ identischen Hauptpunkten, sondern mehrere derartige Punktscharen, die je einem Teil der Scharen von Symmetrieelementen angehören. Die durch ihre Symmetrieeigenschaften ausgezeichneten Hauptpunkte wurden für die Raumgruppen der Kristalle von K. WEISSENBERG (36) angegeben; auf ihre Bedeutung für die Nullpunktswahl des Bezugssystems soll im folgenden Abschnitt eingegangen werden.

Es wurde bereits erwähnt, dass die Punktgruppen als Spezialfälle von Raumgruppen mit nulldimensionaler Translationsgruppe aufgefasst werden können. Betrachtet man überhaupt eine Raumgruppe im r -dimensionalen Raum, so dürfen von den r Koordinaten, welche die Lage eines Punktes beschreiben, $0, 1, 2, \dots, r$ gegenüber den Operationen der Translationsgruppe invariant sein; dementsprechend wird die Translationsgruppe selbst $r, r-1, r-2, \dots, 0$ -dimensional, allgemein t -dimensional mit $t \leq r$. Die Anordnung gleichwertiger Raumpunkte allgemeiner Lage ist dann in $(r-t)$ Dimensionen endlich begrenzt, während sie sich nach t Dimensionen — von willkürlichen Randbedingungen abgesehen — ins Unendliche erstreckt.

Mit den Dimensionszahlen des betrachteten Raumes und der Translationsgruppe, r und t , bietet sich nun eine erste Möglichkeit für die Einteilung der Raumgruppen. W. v. EENGELHARDT (7) hat die Gruppen des ein- bis dreidimensionalen Raumes, die sich anschaulich verwirklichen lassen, nach diesem Gesichtspunkt bezeichnet, doch können seine „Zylinderklassen“ mit den Zylindergruppen des Abschnitts 3 verwechselt werden. Hier sollen die folgenden Namen Verwendung finden:

$r = 1, t = 0$	eindimensionale Punktgruppen
$r = 1, t = 1$	Reihengruppen
$r = 2, t = 0$	zweidimensionale Punktgruppen
$r = 2, t = 1$	Bandgruppen
$r = 2, t = 2$	Flächengruppen
$r = 3, t = 0$	dreidimensionale Punktgruppen
$r = 3, t = 1$	Balkengruppen
$r = 3, t = 2$	Schichtgruppen
$r = 3, t = 3$	Gittergruppen

Wegen ihrer kristallographischen Bedeutung werden die Gittergruppen meist kurzweg „Raumgruppen“ genannt. Als Oberbegriffe sind weiter die Bezeichnungen Kettengruppen für $t = 1$, Netzgruppen für $t = 2$,

Gittergruppen für $t=3$ gebräuchlich. Im ein- bis dreidimensionalen Raum zerfallen somit die Kettengruppen in Reihen-, Band- und Balkengruppen, die Netzgruppen in Flächen- und Schichtgruppen.

Ein Komplex von gleichwertigen Punkten allgemeiner Lage, d. h. die allgemeine Form der Raumgruppe, liegt im Falle einer

- eindimensionalen Punktgruppe auf einer Strecke,
- zweidimensionalen Punktgruppe in einer ebenen Kreisfläche,
- dreidimensionalen Punktgruppe in einer Kugel,
- Reihengruppe auf einer Geraden,
- Bandgruppe in einer Ebene zwischen zwei parallelen Geraden,
- Balkengruppe in einem geraden Kreiszylinder,
- Flächengruppe in einer Ebene,
- Schichtgruppe zwischen zwei parallelen Ebenen,
- Raumgruppe im dreidimensionalen Raum.

Bei der Kombination einer Punktgruppe mit einer Translationsgruppe gilt nun bekanntlich die Einschränkung, dass nur dann eine diskontinuierliche Raumgruppe entsteht, wenn die Gesamtheit der Translationsvektoren gegenüber allfälligen Operationen der Ordnungen 5 oder > 6 invariant ist. Diese Bedingung lässt sich nur für eindimensionale Translationsgruppen erfüllen. Berücksichtigt man weiter die Vervielfachung der Translationsrichtungen durch die Symmetrieeoperationen der Punktgruppe, so folgt daraus, dass zu Netz- und Gittergruppen nur kristallographische Punktgruppen mit Drehungen (Drehspiegelungen, Drehinversionen) der Ordnungen 1, 2, 3, 4, 6 isomorph sein können, dass in Bandgruppen nur Operationen der Ordnungen 1 und 2 auftreten dürfen, und dass schliesslich in Balkengruppen den allfälligen Operationen einer Ordnung > 2 nur ein einziges Symmetrieelement zugeordnet sein kann. Dabei muss in den Balkengruppen die > 2 -zählige Symmetrieachse in der Translationsrichtung liegen, und in den Schichtgruppen steht die Gesamtheit derartiger Achsen auf den beiden Translationsrichtungen senkrecht.

Die Punktgruppen, welche nach diesen Vorbehalten zu den verschiedenen Arten von Raumgruppen isomorph sein können, werden — in nicht besonders glücklicher Weise — „geometrische“ oder g -Klassen genannt. Ihre Kombination mit den passenden Translationsgruppen des Abschnitts 7 liefert zunächst die „arithmetischen“ oder a -Klassen. Untersuchungen über die g - und a -Klassen der dreidimensionalen Raumgruppen sind von P. NIGGLI und W. NOWACKI (26) angestellt worden; auch J. J. BURCKHARDT (5) bedient sich ihrer zur Ableitung der Raumgruppen. Grundsätzlich entsprechen einer g -Klasse mehrere a -Klassen, da die Punktgruppe im allgemeinen mit mehreren Translationsgruppen kombiniert werden

kann, oder, was auf dasselbe herauskommt, in verschiedenen Orientierungen der Punktsymmetrieelemente zu den Translationsrichtungen. Die Mannigfaltigkeit der Raumgruppen selbst entsteht aus den a -Klassen durch Hinzufügung von Zusatztranslationen; auch hier bieten sich in der Regel mehrere Möglichkeiten. Für den Spezialfall der nulldimensionalen (entarteten) Translationsgruppe fallen natürlich die g -Klassen, die a -Klassen und die Raumgruppen in den Begriff der Punktgruppe zusammen.

Die Tabelle 5 gibt eine Übersicht der Anzahlen von Systemen, Klassen und Gruppen im ein- bis dreidimensionalen Raum. Zueinander enantiomorphe Gruppen I. Art sind darin getrennt gezählt; wird der entgegengesetzte Windungssinn ihrer Schraubenachsen nicht als wesentlicher Unterschied gewertet, so erniedrigt sich die Zahl der kristallographischen Balkengruppen von 75 auf 67, die Zahl der wirteligen Raumgruppen von 194 auf 183, und die Gesamtzahl der dreidimensionalen Raumgruppen von 230 auf 219.

Ausser den Dimensionszahlen von Raum und Translationsgruppe und der g - bzw. a -Klassenzugehörigkeit gibt es noch weitere Einteilungsmöglichkeiten für die Raumgruppen. Da sind zunächst die Eigenschaften der isomorphen Punktgruppe, welche ebenso als Unterscheidungsmerkmale herangezogen werden können, wie dies im Abschnitt 3 für die Punktgruppen selbst geschah. So wird man etwa von kristallographischen und nichtkristallographischen Balkengruppen oder von wirteligen und isometrischen Raumgruppen (im engeren Sinn, d. h. Gittergruppen) sprechen, und da ja die Translationsgruppe nur Operationen I. Art enthält, ist der Gegenüberstellung von reinen Drehungsgruppen und Punktgruppen II. Art eine Unterscheidung von reinen Bewegungsgruppen und Raumgruppen II. Art analog. Immerhin sei nicht verschwiegen, dass man bei Hinzunahme einer weiteren Raumdimension überhaupt auf die Gruppen II. Art verzichten könnte: wie MOEBIUS als erster erkannt hat, lässt sich nämlich jede Spiegelung im n -dimensionalen Raum als Drehung im $(n+1)$ -dimensionalen Raum mit einer verschwindenden Koordinate darstellen. Der kristallographischen Denkweise ist dieser Gesichtspunkt zwar wesensfremd, doch wurde er von G. POLYA (29) zur Herleitung der Flächengruppen als speziellen dreidimensionalen Gruppen (mit Klappachsen anstelle der Spiegelgeraden in der „durchsichtigen“ Ebene), sowie von H. HEESCH (8) zur Darstellung der dreidimensionalen Raumgruppen als Bewegungsgruppen mit vierdimensionalen Drehungen benutzt.

Eine weitere kennzeichnende Eigenschaft der Raumgruppen ist durch die Beziehung zwischen isomorpher Punktgruppe und Faktorgruppe bezüglich der Translationsgruppe gegeben; sie wird durch die Zusatztranslationen bestimmt. Sind isomorphe Punktgruppe und Faktorgruppe identisch, ist also die Raumgruppe direktes Produkt aus Punktgruppe und Translationsgruppe, so treten keine Zusatztranslationen auf. Sämtliche Symmetrieelemente der Punktgruppe schneiden sich

Tabelle 5. *Anzahlen ein- bis dreidimensionaler Symmetriegruppen*

Raumgruppe	Dimensionszahl	endlicher Ordnung				unendl. Ordnung		total	davon krist.	
		kristallographisch wirtelig	isometr.	nichtkristallogr. wirtelig	isometr.	wirtelig	isometr.			
a) Systeme										
1	—	1	—	—	—	—	—	1	1	
2	—	4	—	∞	—	1	—	∞	4	
3	—	6	1	∞	1	1	1	∞	7	
b) Punktgruppen										
1	—	2	—	—	—	—	—	2	2	
2	—	10	—	∞	—	2	—	∞	10	
3	—	27	5	∞	2	5	2	∞	32	
c) Translationsgruppen										
—	1	1	—	—	—	—	—	1	1	
—	2	5	—	—	—	—	—	5	5	
—	3	11	3	—	—	—	—	14	14	
d) g-Klassen										
1	1	2	—	—	—	—	—	2	2	
2	1	4	—	—	—	—	—	4	4	
2	2	10	—	—	—	—	—	10	10	
3	1	27	—	∞	—	5	—	∞	27	
3	2	27	—	—	—	—	—	27	27	
3	3	27	5	—	—	—	—	32	32	
e) a-Klassen										
1	1	2	—	—	—	—	—	2	2	
2	1	5	—	—	—	—	—	5	5	
2	2	13	—	—	—	—	—	13	13	
3	1	31	—	∞	—	5	—	∞	31	
3	2	42	—	—	—	—	—	42	42	
3	3	58	15	—	—	—	—	73	73	
f) Raumgruppen										
1	1	2	—	—	—	—	—	2	2	
2	1	7	—	—	—	—	—	7	7	
2	2	17	—	—	—	—	—	17	17	
3	1	75	—	∞	—	5	—	∞	75	
3	2	80	—	—	—	—	—	80	80	
3	3	194	36	—	—	—	—	230	230	

auch in der Raumgruppe in einem Hauptpunkt, dem als Symmetriebedingung die volle isomorphe Punktgruppe zukommt. Man sieht leicht ein, dass jede a-Klasse genau eine derartige, nach v. FEDEROW als sym-

morph bezeichnete Raumgruppe enthält. Sind dagegen Zusatztranslationen vorhanden, so erreicht keiner der Hauptpunkte die Symmetriebedingung der *g*-Klasse, und die Raumgruppe ist asymmorph. Die historische Entwicklung der Ableitung kristallographischer Raumgruppen hat es mit sich gebracht, dass die Raumgruppen mit der höchsten reinen Drehungsuntergruppe der isomorphen Punktgruppe als Symmetriebedingung von Hauptpunkten ausgezeichnet und hemisymmorph genannt wurden. Es dürfte sich aber empfehlen, solche Raumgruppen drehungssymmorph zu nennen: der übergeordnete Begriff der hemisymmorphen Raumgruppen bezieht sich dann auf alle jene Fälle, in denen die höchste Symmetriebedingung der Hauptpunkte eine Untergruppe vom Index 2 der isomorphen Punktgruppe ist.

Übrigens haben P. NIGGLI und W. NOWACKI (26) noch den weiteren Begriff der systemssymmorphen Raumgruppen eingeführt, deren höchste Symmetriebedingung wenigstens dem System der isomorphen Punktgruppe angehört; in ihnen wird die Translationsgruppe der *a*-Klasse schon durch die translationsfreien Punktsymmetrieoperationen ausgewählt. So ist die Symmorphie nicht mehr auf die isomorphe Punktgruppe selbst, sondern auf ihr System bzw. auf die übergeordnete Holoedrie bezogen. Nach diesem Gesichtspunkt lässt sich aber das Begriffssystem erweitern, indem man den holoedrisch-systemssymmorphen Raumgruppen allgemein die meroedrisch-systemssymmorphen und im besondern die hemiedrisch-, tetartoedrisch-systemssymmorphen Raumgruppen usw. gegenüberstellt.

Die Zusammenfassung der Raumgruppen in Systeme entspricht genau derjenigen ihrer *g*-Klassen, wobei die Auswahl der geeigneten Translationsgruppen ein einfaches Kriterium abgibt. Für die Syngoniebeziehung dagegen trifft das nicht völlig zu. Definiert man nämlich als Syngonie (im engeren Sinne) einer Raumgruppe die Gesamtheit ihrer Unter-Raumgruppen, so werden nicht alle zu einer der Punktgruppensyngonie angehörenden Punktgruppe isomorphen Raumgruppen erfasst. Symmetrieelemente, die bezüglich der Ausgangsgruppe gleichwertig waren, dürfen sich in ihren Zusatztranslationen ja nicht unterscheiden. So ist es sehr wohl möglich, dass beispielsweise eine tetragonale Raumgruppe nicht der kubischen Raumgruppensyngonie angehört, also nicht als hypokubisch bezeichnet werden darf. Ebenso schliesst die weitere Zusammenfassung zu einer tetragonalen Syngonie nicht alle orthorhombischen Raumgruppen ein: somit lassen sich etwa aus den orthorhombischen die orthorhombisch-hypotetragonalen und aus diesen wiederum die orthorhombisch-hypokubischen Raumgruppen herausgreifen.

Tabelle 6. *Zähligkeiten selbständiger kristallographischer Untergruppen*

N	F	Symmetriebedingung: geometr. Wertigkeit: Freiheitsgrade:	Selbständige Untergruppen										Voll- symm. N
			C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₆	C ₈	C _{2v}	C _{3v}	C _{4v}	C _{6v}	F
1	3	C ₁	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
2	0	C _i	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
2	2	C _s	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
2	1	C ₂	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
4	0	C _{2h}	4	2	—	—	—	2	—	—	—	—	1
4	1	C _{2v}	4	—	—	—	—	2	—	—	—	—	1
4	0	D ₂	4	2	—	—	—	—	—	—	—	—	1
8	0	D _{2h}	8	—	—	—	—	4	2	—	—	—	1
4	1	C ₄	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
4	0	S ₄	4	2	—	—	—	—	—	—	—	—	1
8	0	D _{2d}	8	4	—	—	—	4	2	—	—	—	1
8	1	C _{4v}	8	—	—	—	—	4	—	—	—	—	1
8	0	C _{4h}	8	—	—	2	—	4	—	—	—	—	1
8	0	D ₄	8	4	—	2	—	—	—	—	—	—	1
16	0	D _{4h}	16	—	—	—	—	8	4	—	2	—	1
3	1	C ₃	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
6	1	C ₆	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
6	0	D ₃	6	3	2	—	—	—	—	—	—	—	1
6	1	C _{3v}	6	—	—	—	—	3	—	—	—	—	1
6	0	C _{3i}	6	—	2	—	—	—	—	—	—	—	1
6	0	C _{3h}	6	—	2	—	—	3	—	—	—	—	1
12	0	D _{3h}	12	—	—	—	—	6	3	2	—	—	1
12	0	D _{3d}	12	6	—	—	—	6	—	2	—	—	1
12	1	C _{6v}	12	—	—	—	—	6	—	—	—	—	1
12	0	C _{6h}	12	—	—	—	2	6	—	—	—	—	1
12	0	D ₆	12	6	—	—	2	—	—	—	—	—	1
24	0	D _{6h}	24	—	—	—	—	12	6	—	—	2	1
12	0	T	12	6	4	—	—	—	—	—	—	—	1
24	0	T _d	24	—	—	—	—	12	6	4	—	—	1
24	0	T _h	24	—	8	—	—	12	6	—	—	—	1
24	0	O	24	12	8	6	—	—	—	—	—	—	1
48	0	O _h	48	—	—	—	—	24	12	8	6	—	1

Eine Systematik der Untergruppen hat C. HERMANN (9) vorgeschlagen. Nach ihm werden zu einer gegebenen Raumgruppe die Untergruppen mit unveränderter Translationsgruppe zellengleich, und die zur selben g-Klasse gehörigen Untergruppen klassengleich genannt; allgemeine Untergruppen sind weder zellen- noch klassengleich. Die Translationsgruppe einer allgemeinen oder einer klassengleichen Unter-

gruppe ist offenbar selbst eine eigentliche Untergruppe der ursprünglichen Translationsgruppe. Nicht-zellengleiche Untergruppen, bei denen wenigstens die Dimensionszahlen des Raumes und der Translationsgruppe erhalten bleiben, könnten als dimensionsgleich ausgezeichnet werden. Im allgemeinen Fall wird nämlich der Dimensionsabbau der Translationsgruppe, also etwa die Frage nach Schicht-, Balken- und Punktgruppen als Untergruppen einer dreidimensionalen Raumgruppe, für die Strukturanalyse von Bedeutung sein, und auch der Übergang zu Unterräumen wird gelegentlich vollzogen. Beispiele von dimensionsgleichen Untergruppen sind etwa durch die einfach primitiven klassengleichen Untergruppen einer Raumgruppe mit mehrfach primitiver Elementarzelle gegeben.

Zwischen den Dimensionszahlen des Raumes und der Translationsgruppe, r bzw. t , einer Raumgruppe und denjenigen einer nicht-dimensionsgleichen Untergruppe, r' bzw. t' , gilt mindestens eine der Ungleichungen $r' < r$, $t' < t$. Diese Beziehung sei für den ein- bis dreidimensionalen Raum durch das folgende Schema verdeutlicht, in welchem die Pfeile von Gruppe zu Untergruppe weisen:



Schliesslich ist noch auf den wichtigen Begriff der Selbständigkeit, wie er S. 41 erläutert wurde, hinzuweisen. Im Bereiche der Punktgruppen und der symmorphen Raumgruppen sind uneigentliche Untergruppen offenbar stets selbständig. Wegen ihrer grossen Bedeutung sind die selbständigen Untergruppen der 32 dreidimensionalen kristallographischen Punktgruppen in der Tabelle 6 mit ihren Zähligkeiten zusammengestellt. N bedeutet die Ordnung der Gruppe, F die Zahl der Freiheitsgrade.

9. Form und Deutung der translativen Charakterentafeln

Es wurde bereits erwähnt, dass die in den Koordinatentafeln des Abschnitts 4 getroffene Anordnung der Punktsymmetrieeoperationen als Leerform der Charakterentafeln benützt wird. So handelt es sich nun darum, die Charaktere selbst zu definieren, sie in die Leerform der Tafeln einzusetzen, und sie schliesslich — translativ oder rotativ — zu deuten. Zunächst soll gezeigt werden, wie die Eigenschaften und verschiedenen Einteilungsmöglichkeiten der Raumgruppen und der Unter-

gruppen in den Charakterentafeln zum Ausdruck kommen. Die Einfachheit und Übersichtlichkeit der Zusammenhänge beruht wieder darauf, dass die Charakterentafeln im Gegensatz etwa zu den Symbolen nach HERMANN-MAUGUIN eine vollständige Aufzählung der Gruppenelemente enthält. Auch andere Bezeichnungen wie z. B. die von W. H. ZACHARIASEN (40) verwendeten Raumgruppensymbole ziehen zur Beschreibung nur eine mehr oder weniger willkürliche Auswahl von erzeugenden Operationen heran. Die Verhältnisse liegen aber bei den Raumgruppen ähnlich, wie sie im Abschnitt 4 für die Punktgruppen dargestellt wurden: dort waren es die Symmetrieelemente, hier sind es die Charakterentafeln, welche die vollständige Beschreibung liefern.

Um eine angemessene Darstellung der translativen Zusatzgrößen einer Raumgruppe zu erhalten, werden die in Richtung der Koordinatenachsen auftretenden Verschiebungsgrößen v , die von gegenseitiger Versetzung der Symmetrieelemente oder von Gleitungen und Schraubungen herrühren können, einheitlich auf die Kantenlängen d des Elementarbereichs als 2π bezogen und durch den Cosinuswert ihres Winkels ausgedrückt. Die so entstehenden Charaktere χ , für welche also die Definitionsgleichung

$$\chi = \cos 2\pi \frac{v}{d}$$

gilt, werden dann in die zur Symmetrieeoperation gehörige Zeile und die zur Koordinatenachse gehörige Spalte der beschriebenen Leerform der Charakterentafel eingesetzt. Die Gesamtheit der Raumgruppen lässt sich so darstellen, dass nur die einfachen Werte $\chi = 1$ für $v = 0$, $\chi = -1$ für $v = 1/2$, $\chi = 0$ für $v = 1/4$ oder $3/4$ auftreten; andere Verschiebungsgrößen können durchwegs in die Tafelüberschriften eingeführt werden. Man sieht, dass infolge der Periodizität der $\cos$ -Funktion alle translativ identischen Raumpunkte, deren Verschiebungsgrößen sich ja um ganze Zahlen unterscheiden, durch dieselben Charaktere gekennzeichnet sind. Umgekehrt verleiht die unendliche Vieldeutigkeit der inversen Funktion in der Gleichung $v = \frac{d}{2\pi} \arccos \chi$ der unendlichen Mannigfaltigkeit von Ketten-, Netz- oder Gitterpunkten unmittelbaren Ausdruck.

Einfache Überlegungen, wie sie in der zitierten Arbeit (15) für den Fall dreidimensionaler Raumgruppen angestellt wurden, schreiben die bei einer Deutung translativer Charaktere vorzunehmende Aufteilung der gesamten Verschiebungsgrößen in zwei Teilbeträge vor, nämlich in raumgruppencharakteristische Zusatztranslationen T und zufällige, durch die Nullpunktswahl bedingte Lageverschiebungen V . Werden die Koordinatenrichtungen durch Indices bezeichnet, so treten in den verschiedenen Zeilen die folgenden Charaktere auf:

im R^I

$$\sigma_1) \text{ für } x \chi = \cos 0 = 1$$

$$\sigma_2) \text{ für } x \chi' = \cos 2\pi V$$

im R^{II}

$$\sigma_1) \text{ für } x \chi_{11} = \cos 0 = 1,$$

$$\sigma_2) \text{ für } x \chi'_{11} = \cos 2\pi V_1,$$

$$\tau_1) \text{ für } x \chi_{21} = \cos 2\pi (T_1 + V_1),$$

$$\tau_2) \text{ für } x \chi'_{21} = \cos 2\pi T_1,$$

$$\text{für } y \chi_{12} = \cos 0 = 1$$

$$\text{für } y \chi'_{12} = \cos 2\pi V_2$$

$$\text{für } y \chi_{22} = \cos 2\pi T_2$$

$$\text{für } y \chi'_{22} = \cos 2\pi (T_2 + V_2)$$

im R^{III}

$$\sigma_1) \text{ für } x \chi_{01} = \cos 0 = 1,$$

$$\alpha_1) \text{ für } x \chi_{11} = \cos 2\pi (T_{11} + V_1),$$

$$\alpha_2) \text{ für } x \chi'_{11} = \cos 2\pi T_{11},$$

$$\beta_1) \text{ für } x \chi_{21} = \cos 2\pi T_{21},$$

$$\beta_2) \text{ für } x \chi'_{21} = \cos 2\pi (T_{21} + V_1),$$

$$\gamma_1) \text{ für } x \chi_{31} = \cos 2\pi T_{31},$$

$$\gamma_2) \text{ für } x \chi'_{31} = \cos 2\pi (T_{31} + V_1),$$

$$\sigma_2) \text{ für } x \chi'_{01} = \cos 2\pi V_1,$$

$$\text{für } y \chi_{02} = \cos 0 = 1,$$

$$\text{für } y \chi_{12} = \cos 2\pi T_{12},$$

$$\text{für } y \chi'_{12} = \cos 2\pi (T_{12} + V_2),$$

$$\text{für } y \chi_{22} = \cos 2\pi (T_{22} + V_2),$$

$$\text{für } y \chi'_{22} = \cos 2\pi T_{22},$$

$$\text{für } y \chi_{32} = \cos 2\pi T_{32},$$

$$\text{für } y \chi'_{32} = \cos 2\pi (T_{32} + V_2),$$

$$\text{für } y \chi'_{02} = \cos 2\pi V_2,$$

$$\text{für } z \chi_{03} = \cos 0 = 1$$

$$\text{für } z \chi_{13} = \cos 2\pi T_{13}$$

$$\text{für } z \chi'_{13} = \cos 2\pi (T_{13} + V_3)$$

$$\text{für } z \chi_{23} = \cos 2\pi T_{23}$$

$$\text{für } z \chi'_{23} = \cos 2\pi (T_{23} + V_3)$$

$$\text{für } z \chi_{33} = \cos 2\pi (T_{33} + V_3)$$

$$\text{für } z \chi'_{33} = \cos 2\pi T_{33}$$

$$\text{für } z \chi'_{03} = \cos 2\pi V_3$$

Durch Einsetzen dieser Grössen in die Leerform erhält man ohne weiteres die Charakterentafeln. Ihre Typen sind im folgenden für alle möglichen ein- bis dreidimensionalen Raumgruppen dargestellt; dabei sind noch die für verschiedene Translationsgruppen in Frage kommenden Operatoren, mit denen die Charaktere zeilenweise multipliziert werden müssen, in geschweiften Klammern hingeschrieben:

a) Reihengruppen:

	x	{1} für primitive Ketten P
σ_1	χ	
σ_2	χ'	

b) Bandgruppen:

	x	y	oder	x	y	{1} für primitive Ketten P
σ_1	χ_{11}	—		—	χ_{12}	
σ_2	χ'_{11}	—		—	χ'_{12}	
τ_1	χ_{21}	—		—	χ_{22}	
τ_2	χ'_{21}	—		—	χ'_{22}	

c) Flächengruppen:

	x	y	
σ_1	χ_{11}	χ_{12}	$\{11\}$ für primitive Netze P $\{11\}, \{\bar{1}\bar{1}\}$ für zentrierte Netze Z
σ_2	χ'_{11}	χ'_{21}	
τ_1	χ_{21}	χ_{22}	
τ_2	χ'_{21}	χ'_{22}	

d) Balkengruppen:

	x	y	z	oder	x	y	z	oder	x	y	z
σ_1	χ_{01}	—	—		—	χ_{02}	—		—	—	χ_{03}
α_1	χ_{11}	—	—		—	χ_{12}	—		—	—	χ_{13}
α_2	χ'_{11}	—	—		—	χ'_{12}	—		—	—	χ'_{13}
β_1	χ_{21}	—	—		—	χ_{22}	—		—	—	χ_{23}
β_2	χ'_{21}	—	—		—	χ'_{22}	—		—	—	χ'_{23}
γ_1	χ_{31}	—	—		—	χ_{32}	—		—	—	χ_{33}
γ_2	χ'_{31}	—	—		—	χ'_{32}	—		—	—	χ'_{33}
σ_2	χ'_{01}	—	—		—	χ'_{02}	—		—	—	χ'_{03}

 $\{1\}$ für primitive Ketten P

e) Schichtgruppen:

	x	y	z	oder	x	y	z	oder	x	y	z
σ_1	—	χ_{02}	χ_{03}		χ_{01}	—	χ_{03}		χ_{01}	χ_{02}	—
α_1	—	χ_{12}	χ_{13}		χ_{11}	—	χ_{13}		χ_{11}	χ_{12}	—
α_2	—	χ'_{12}	χ'_{13}		χ'_{11}	—	χ'_{13}		χ'_{11}	χ'_{12}	—
β_1	—	χ_{22}	χ_{23}		χ_{21}	—	χ_{23}		χ_{21}	χ_{22}	—
β_2	—	χ'_{22}	χ'_{23}		χ'_{21}	—	χ'_{23}		χ'_{21}	χ'_{22}	—
γ_1	—	χ_{32}	χ_{33}		χ_{31}	—	χ_{33}		χ_{31}	χ_{32}	—
γ_2	—	χ'_{32}	χ'_{33}		χ'_{31}	—	χ'_{33}		χ'_{31}	χ'_{32}	—
σ_2	—	χ'_{02}	χ'_{03}		χ'_{01}	—	χ'_{03}		χ'_{01}	χ'_{02}	—

 $\{11\}$ für primitive Netze P; $\{11\}, \{\bar{1}\bar{1}\}$ für zentrierte Netze Z

f) Gittergruppen:

	x	y	z	
σ_1	χ_{01}	χ_{02}	χ_{03}	$\{111\}$ für primitives Gitter P
α_1	χ_{11}	χ_{12}	χ_{13}	$\{111\}, \{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ für flächenzentriertes Gitter A
α_2	χ_{11}	χ_{12}	χ_{13}	$\{111\}, \{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ für flächenzentriertes Gitter B
β_1	χ_{21}	χ_{22}	χ_{23}	$\{111\}, \{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ für basisflächenzentriertes Gitter C
β_2	χ_{21}	χ_{22}	χ_{23}	$\{111\}, \{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}, \{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}, \{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ für raumzentriertes Gitter I
γ_1	χ_{31}	χ_{32}	χ_{33}	
γ_2	χ_{31}	χ_{32}	χ_{33}	
σ_2	χ_{01}	χ_{02}	χ_{03}	für allseitig flächenzentriertes Gitter F

Durch Benützung verschiedener Spalten der Matrix sind in den Fällen, wo die Dimensionszahl der Translationsgruppe kleiner als die des Raumes ist, alle möglichen Aufstellungen, d. h. Orientierungen der Translationsrichtungen berücksichtigt. Aus den Definitionsgleichungen ist ersichtlich, dass in den unterstrichenen Hauptcharakteren unmittelbar die für die Raumgruppe kennzeichnenden Zusatztranslationen, unabhängig von der Nullpunktswahl, gegeben sind.

Offenbar lassen sich alle Lageverschiebungen V zum Verschwinden bringen, indem man den Koordinatenursprung in R^I in einen vorhandenen oder hinzufügbaren Spiegelpunkt, in R^{II} in einen vorhandenen oder hinzufügbaren zweizähligen Drehpunkt, in R^{III} in ein vorhandenes oder hinzufügbares Symmetriezentrum legt. Dann fallen nach Definition die entsprechenden gestrichenen und ungestrichenen Charaktere der Doppelzeilen zusammen, und als gemeinsamer Charakter tritt jeweils unmittelbar der Hauptcharakter auf. So erhält man die reduzierte Form der Charakterentafeln. Die reduzierten Tafeln für Reihen-, Flächen- und Gittergruppen, aus denen alle andern durch Ausfall einzelner Spalten hervorgehen, zeigen demnach folgende Gestalt:

χ	χ_{11}	χ_{12}	χ_{11}	χ_{12}	χ_{13}
	χ_{21}	χ_{22}	χ_{21}	χ_{22}	χ_{23}
			χ_{31}	χ_{32}	χ_{33}

Dabei werden in den dreidimensionalen Tafeln die trivialen Charaktere der Doppelzeile σ weggelassen, weil sie ohnehin den Wert 1 haben müssen.

Von den möglichen Transformationen des Bezugssystems seien nur die häufig gebrauchten Nullpunktsverschiebungen und Achsenvertauschungen erläutert; für Einzelheiten muss wieder auf P. NIGGLI (24) und die schon erwähnte Arbeit (15) verwiesen werden. Eine Verschiebung des Nullpunkts wirkt sich nur in den negativen Koordinaten aus, und zwar tragen die doppelten Verschiebungskomponenten additiv zu den V-Werten der entsprechenden Koordinatenrichtung bei; so liegt etwa in einer nicht-reduzierten dreidimensionalen Grundtafel der Koordinatenursprung, bezogen auf ein — vorhandenes oder zusätzlich mögliches — Symmetriezentrum, in $\frac{1}{2} V_1$, $\frac{1}{2} V_2$, $\frac{1}{2} V_3$. Im allgemeinen Falle einer dreidimensionalen Tafel, deren Überschrift die Koordinaten auch vertauscht enthalten kann, geht der Einfluss einer Nullpunktsverschiebung von 0, 0, 0 nach r, s, t aus der Tabelle 7 hervor.

Tabelle 7. Einfluss der Nullpunktswahl

alte Koordinate	neue Koordinate		
	in 1. Spalte	in 2. Spalte	in 3. Spalte
$x \rightarrow$	x	$x+r-s$	$x+r-t$
$\bar{x} \rightarrow$	$\bar{x}-2r$	$\bar{x}-r-s$	$\bar{x}-r-t$
$y \rightarrow$	$y-r+s$	y	$y+s-t$
$\bar{y} \rightarrow$	$\bar{y}-r-s$	$\bar{y}-2s$	$\bar{y}-s-t$
$z \rightarrow$	$z-r+t$	$z-s+t$	z
$\bar{z} \rightarrow$	$z-r-t$	$\bar{z}-s-t$	$\bar{z}-2t$

Additive Konstanten sind gegenüber dieser Transformation invariant.

Eine symmetriegemäss erlaubte Vertauschung der Bezugsachsen dagegen wird einfach durch die entsprechende Vertauschung der Zeilen unter sich sowie der Spalten unter sich in der Matrix erreicht, wobei natürlich die Elemente der Hauptdiagonale wieder auf die Hauptdiagonale zu liegen kommen und in nicht-reduzierten Tafeln die zusammengehörigen Werte einer Doppelzeile nicht getrennt werden. Wenn keine Fälle durch die Symmetrie gleichwertig sind, erhält man auf diese Weise für die Gittergruppen sechs, für die Schicht-, Balken- und Flächengruppen je zwei verschiedene Aufstellungen.

Überhaupt sind in dreidimensionalen Matrizen die Elemente der Hauptdiagonalen insofern ausgezeichnet, als bei ihnen die Vorzeichenwechsel von Koordinaten oder Indices sich gerade umgekehrt auf die Halbzeilen verteilen wie bei den übrigen Matrixelementen. Das geht schon aus dem Vorzeichenschema im Abschnitt 4 hervor und hängt damit zusammen, dass in der Grundtafel G die Zusatztranslationen T_{ii} mit $i=1, 2, 3$ sich auf Schraubungskomponenten, die T_{ij} mit $j \neq i$ hingegen sich auf Gleitkomponenten beziehen. Dementsprechend nennt man in der reduzierten Charakterentafel die χ_{ii} Drehungs- oder d-Charaktere und die χ_{ij} mit $i \neq j$ Spiegelungs- oder s-Charaktere; die d-Charaktere sind im Schema der reduzierten Tafel besonders umrandet.

Von P. NIGGLI (16) formulierte Symmetriesätze, auf die im Teil IV noch näher eingegangen wird, legen die gegenseitigen Lagebeziehungen translationshaltiger Symmetrieelemente in den Raumgruppen fest; sie bilden das Gegenstück zum Hauptsymmetriepunkt der Punktgruppen und symmorphen Raumgruppen, in welchem sich alle translationsfreien Symmetrieelemente schneiden. Man kann das etwa durch die Feststellung umschreiben, eine Raumgruppe sei entweder durch die Translationskomponenten oder durch die Abstände der Symmetrieelemente bestimmt. Dieser Zusammenhang kommt in den Charakterentafeln elegant zum Ausdruck. Die Zusatztranslationen T , welche nicht gerade die Bedeutung einer Gleit- oder Schraubungskomponente haben, entsprechen nämlich dem doppelten Abstand des Symmetrieelements vom Symmetriezentrum bzw. Dreh- oder Spiegelpunkt. So lässt sich etwa in der reduzierten dreidimensionalen Grundtafel die Lage der Symmetrieebenen aus den d -Charakteren, die Lage der Symmetrieachsen aus den s -Charakteren ablesen; derselbe Charakter beschreibt also in der einen Halbzeile eine Translationskomponente und in der andern einen Abstand. Allgemein gibt natürlich die Summe $(T_{ij} + V_j)$ die doppelte Entfernung des Symmetrieelements vom gewählten Nullpunkt an.

Weitere Einzelheiten und Beispiele der Deutung translativer Charaktere sind in den zitierten Arbeiten (15, 24) enthalten. Nur ein Problem muss hier noch behandelt werden. Es ist die Frage nach der Äquivalenz von Charakterentafeln, die offenbar gegeben ist, wenn eine und dieselbe Raumgruppe verschieden orientiert oder auf verschiedene Nullpunkte bezogen wird. Gerade der letztere Fall tritt häufig ein, indem sich in nicht-symmorphen Raumgruppen mehrere Hauptpunkte zur Nullpunktswahl anbieten. Da Translationskomponenten und relative Lagebeziehungen der Symmetrieelemente gegenüber den Transformationen des Bezugssystems invariant sein müssen, stimmen die in diesem Sinne äquivalenten Charakterentafeln bis auf symmetriegemäss erlaubte Achsenvertauschungen in allen ihren Hauptcharakteren überein; äquivalente reduzierte Tafeln lassen sich durch Vertauschung der Bezugsachsen überhaupt ineinander überführen. Bei mehrfach primitivem Elementarbereich sind natürlich auch alle Darstellungen äquivalent, die durch Multiplikation mit den entsprechenden Operatoren auseinander hervorgehen. So lässt sich ohne weiteres entscheiden, ob zwei Charakterentafeln wirklich zwei verschiedene Raumgruppen darstellen, oder ob sie eine Raumgruppe auf zwei verschiedene Koordinatensysteme beziehen.

Eine zusammenfassende Übersicht soll zeigen, wie die Merkmale der Raumgruppen in den Charakterentafeln zum Ausdruck kommen:

Die Dimensionszahl des Raumes erscheint als Reihenzahl der Matrix.

Die Dimensionszahl der Translationsgruppe entspricht der Anzahl benützter Spalten.

Die Translationsgruppe selbst wird durch die Art der benützten Tafeln und durch die zusätzlichen Operatoren bestimmt.

Die g-Klasse ist nach Abschnitt 4 durch die Zeilenauswahl gegeben.

Die a-Klasse wird durch Zeilenauswahl und Operatoren gemeinsam festgelegt; Unterschiede innerhalb einer g-Klasse entstehen im allgemeinen durch verschiedene Operatoren, gelegentlich aber (z. B. in D_{3d}) auch durch verschiedene Zeilenauswahl.

Die Eigenschaft der Symmorphie kommt in den Charakteren selbst zum Ausdruck. Für symmorphie Raumgruppen nehmen alle Hauptcharaktere, für drehungssymmorphie Raumgruppen wenigstens die d-Charaktere den Wert $\cos 0 = 1$ an; von 1 verschiedene d-Charaktere kennzeichnen eine Raumgruppe als asymmorph.

Die Raumgruppe in ihrer Gesamtheit wird schliesslich durch die gesamte Charakterentafel dargestellt. Weil diese Art der Beschreibung von Symmetrieverhältnissen erschöpfend ist, müssen sich umgekehrt alle symmetriebedingten Eigenschaften auf irgendeine Weise der Charakterentafel entnehmen lassen; der Abschnitt 11 wird dafür Beispiele liefern.

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, dass sich die Ober- und Untergruppen im Falle der Zellengleichheit aus der Zeilenauswahl, im Falle der Klassengleichheit dagegen aus Operatoren und Spaltenauswahl ableiten lassen.

10. Die Tafeln der ein- bis dreidimensionalen Raumgruppen

Die folgende Übersicht der Typen von translativen Charakterentafeln beschränkt sich der Einfachheit wegen auf reduzierte Formen; allgemeinere Tafeln lassen sich daraus mühelos durch Nullpunktverschiebungen bilden. Von mehreren bezüglich der Achsenvertauschung gleichwertigen Darstellungen wird in der Regel nur ein Beispiel angegeben.

Für die Fälle, in denen die Dimensionszahl der Translationsgruppe kleiner als die des Raumes ist, sind noch einige Festsetzungen zu treffen. Zunächst soll eine durch die Translationsgruppe ausgezeichnete Richtung zur c-Achse dreidimensionaler oder zur a-Achse ein- und zweidimensionaler Koordinatensysteme gewählt werden. Bei den Balken- und Bandgruppen betrifft dies die Translationsrichtung selbst, bei den Schichtgruppen dagegen die zu den Translationsrichtungen senkrechte Richtung. Um weiter die zu den Punktgruppen C_s , C_2 , C_{2h} und C_{2v} isomorphen Ketten- und Netzgruppen nach der Stellung ihrer Symmetrieelemente zu den Translationsrichtungen zu ordnen, wie das ja beim Übergang von den g-Klassen zu den a-Klassen notwendig ist, wird ihre Hauptsymmetrieachse, die natürlich auch einzählig sein kann, einheitlich in die ausgezeichnete Koordinatenrichtung gelegt. Damit zerfallen C_s in C_{1h} und C_{1v} , C_2 in C_2 und D_1 , C_{2h} in C_{2h} und D_{1d} , C_{2v} in C_{2v} und D_{1h} . Diese Bezeichnungsweise, die C. HERMANN (9) für die

Balken- und Schichtgruppen eingeführt hat, wird hier — unbekümmert um die Dimensionszahl des betrachteten Raumes — auf alle Ketten- und Netzgruppen ausgedehnt. Nun entarten allerdings die Symmetrieebenen und Symmetrieachsen des dreidimensionalen Raumes in zwei Dimensionen zu Symmetriegeraden und Drehpunkten, und in einer Dimension zu Spiegelpunkten. Der Einfachheit halber sollen aber trotzdem nur die Bezeichnungen der dreidimensionalen Gruppen verwendet werden; die tatsächlichen Symmetrieelemente ergeben sich dann in den Flächen-, Band- und Reihengruppen als Schnitt der durch das Symbol gegebenen Elemente mit dem betrachteten Raum, also mit der Ebene oder der Geraden. Auch die Kristallographie geht ja, etwa bei der Behandlung der Flächensymmetrien, auf diese Weise vor.

a) Reihengruppen:

Die Reihengruppen werden zum Trivialfall, indem für sie einzig die symmorphie Matrix $\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}$ in Frage kommt. C_1 und C_2 (als C_{1h}) treten gleichzeitig als g- und a-Klassen auf und geben zu je einer Gruppe Anlass.

b) Bandgruppen:

Von den Bandgruppen an aufwärts sind auch nichtsymmorphie Tafeln zulässig. Da als g-Klassen nur die Untergruppen von C_{2v} vorkommen, hat man also die a-Klassen C_1 , C_{1v} , C_{1h} , D_1 und D_{1h} mit den beiden Matrizen

$$\begin{bmatrix} 1 & | & \text{---} \\ 1 & | & \text{---} \end{bmatrix} \quad \text{und} \quad \begin{bmatrix} 1 & | & \text{---} \\ \bar{1} & | & \text{---} \end{bmatrix}$$

zu kombinieren. Dabei führen C_{1v} und D_{1h} zu je zwei, die übrigen Klassen zu je einer Gruppe, und man erhält die von P. NIGGLI (17) beschriebene Mannigfaltigkeit der 7 Bandgruppen.

c) Flächengruppen:

Das Translationsnetz der Flächengruppen kann erstmals zentriert sein: der zu $\{11\}$ dann hinzutretende Operator $\{\bar{1}\bar{1}\}$ führt von den möglichen Matrizen

$$\begin{array}{ccc} \text{I} & & \text{II} & & \text{III} \\ \begin{bmatrix} 1 & | & 1 \\ 1 & | & 1 \end{bmatrix} & & \begin{bmatrix} 1 & | & 1 \\ 1 & | & \bar{1} \end{bmatrix} & \text{oder} & \begin{bmatrix} 1 & | & 1 \\ \bar{1} & | & 1 \end{bmatrix} & & \begin{bmatrix} 1 & | & 1 \\ \bar{1} & | & \bar{1} \end{bmatrix} \end{array}$$

die Typen I und III ineinander und den Typ II in sich selbst über. Als g -Klassen stehen C_n und C_{nv} mit $n=1, 2, 3, 4, 6$ zur Verfügung, als a -Klassen demnach $C_1, C_2, C_3, C_4, C_6, C_{1v}(P), C_{1v}(Z), C_{2v}(P), C_{2v}(Z), C_{3v}^H, C_{3v}^N, C_{4v}$ und C_{6v} . Die Ableitung zeigt, dass C_{3v} und C_{4v} zu je zwei, C_{1v} zu drei, C_{2v} zu vier Gruppen, und die übrigen Klassen zu je einer Gruppe Anlass geben. So ergibt sich die Mannigfaltigkeit der 17 Flächengruppen in Übereinstimmung mit G. POLYA (29) und P. NIGGLI (17).

d) Balkengruppen:

Die Translationskette der Balkengruppen lässt keine Zentrierung zu. Bei allen dreidimensionalen reduzierten Tafeln finden aber die in Teil IV zu erläuternden Symmetriesätze ihren Ausdruck in der Forderung, dass in jeder einzelnen Spalte ein von 1 verschiedener Charakter entweder überhaupt nicht oder zweimal auftreten muss. Demnach sind die folgenden Matrizen möglich:

I	II	III
$\begin{bmatrix} - & - & 1 \\ - & - & 1 \\ - & - & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} - & - & 1 \\ - & - & \bar{1} \\ - & - & \bar{1} \end{bmatrix}$ oder $\begin{bmatrix} - & - & \bar{1} \\ - & - & 1 \\ - & - & \bar{1} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} - & - & \bar{1} \\ - & - & \bar{1} \\ - & - & 1 \end{bmatrix}$

Die bei q -zähliger Hauptachse allenfalls auftretenden Zusatztranslationen $i \cdot 2\pi/q$ mit $i < \frac{1}{2}q$ in der c -Richtung gehen einfach in die Überschriften der W -Tafeln ein. Als g -Klassen kommen die Untergruppen von $D_{\infty h}$, d. h. alle — auch nichtkristallographischen — digonalen und wirteligen Gruppen in Frage; von der zu Beginn des Abschnitts erwähnten Aufspaltung von C_8, C_2, C_{2h} und C_{2v} abgesehen, liefern sie je eine a -Klasse, die mit den drei Typen von Matrizen kombiniert werden kann. Immerhin ist zu beachten, dass sich der Typ II nicht auf m -zählige Hauptachsen mit $m \equiv 0 \pmod{4}$ anwenden lässt, da sonst die Forderung der Gleichwertigkeit von aufeinander senkrechten Nebenachsenrichtungen verletzt würde. Wie C. HERMANN (9) gezeigt hat, führen dann die Klassen C_{ph}, C_{pi} und S_m zu je einer Gruppe, C_{nh}, C_{pv}, D_{ph} und D_{qd} zu je zwei, C_{nv} und D_{nh} zu je drei, C_q und D_q zu je q verschiedenen Gruppen; dabei gilt wieder $p \equiv 1 \pmod{2}$, $n \equiv 0 \pmod{2}$, $m \equiv 0 \pmod{4}$, während q eine beliebige natürliche Zahl bedeutet. Man erhält so die unendliche Mannigfaltigkeit der Balkengruppen, von denen 75 zu kristallographischen Punktgruppen isomorph sind.

e) Schichtgruppen:

Das Translationsnetz der Schichtgruppen kann wieder zentriert sein. Als Typen von Matrizen kommen in Frage:

I	II	III	IV
$\begin{array}{ c c c } \hline 1 & 1 & - \\ \hline 1 & 1 & - \\ \hline 1 & 1 & - \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c c } \hline \bar{1} & \bar{1} & - \\ \hline \bar{1} & \bar{1} & - \\ \hline 1 & 1 & - \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c c } \hline \bar{1} & 1 & - \\ \hline 1 & \bar{1} & - \\ \hline \bar{1} & \bar{1} & - \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c c } \hline 1 & \bar{1} & - \\ \hline \bar{1} & 1 & - \\ \hline \bar{1} & \bar{1} & - \\ \hline \end{array}$
V	VI	VII	VIII
$\begin{array}{ c c c } \hline \bar{1} & 1 & - \\ \hline \bar{1} & 1 & - \\ \hline 1 & 1 & - \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c c } \hline \bar{1} & 1 & - \\ \hline 1 & 1 & - \\ \hline \bar{1} & 1 & - \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c c } \hline 1 & 1 & - \\ \hline \bar{1} & 1 & - \\ \hline \bar{1} & 1 & - \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c c } \hline \bar{1} & \bar{1} & - \\ \hline 1 & \bar{1} & - \\ \hline \bar{1} & 1 & - \\ \hline \end{array}$
IX	X		
$\begin{array}{ c c c } \hline 1 & \bar{1} & - \\ \hline \bar{1} & \bar{1} & - \\ \hline \bar{1} & 1 & - \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c c } \hline 1 & 1 & - \\ \hline \bar{1} & \bar{1} & - \\ \hline \bar{1} & \bar{1} & - \\ \hline \end{array}$		

Wegen der Bedingung, dass die aufeinander senkrechten Nebenachsen gleichwertig sein müssen, sind nur die Typen I—IV auf m -zählige Hauptachsen mit $m \equiv 0 \pmod{4}$ in der c -Richtung anwendbar. Die Translationsgruppe bringt eine Beschränkung der g -Klassen auf kristallographische, nichtisometrische Punktgruppen mit sich. Da nun auch die Symmetrieelemente der trigonalen Punktgruppen C_{3v} , D_3 , D_{3h} und D_{3d} zwei verschiedene Lagen zum Bezugssystem der Translationsvektoren einnehmen können, führen die 27 nichtkubischen Kristallklassen zu insgesamt 42 a -Klassen. Aus diesen leitet sich die Mannigfaltigkeit der 80 Schichtgruppen ab; ihre nähere Beschreibung findet sich etwa bei H. HEESCH (8), C. HERMANN (9) und L. WEBER (35).

f) Gittergruppen:

Die Darstellung der Raumgruppen (im engeren Sinne) hat schon P. NIGGLI (24) mit Hilfe von Charakterentafeln durchgeführt, und ausser-

dem finden sich zahlreiche Beispiele dafür in (15). So mag es genügen, eine Übersicht des Ableitungsprinzips zu geben. Als *g*-Klassen stehen die 32 Kristallklassen zur Verfügung; wie sie im einzelnen zu den 73 *a*-Klassen führen, wurde von P. NIGGLI und W. NOWACKI (26) erläutert. Einer Aufstellung der hypokubischen, hypotetragonalen und hypoorthorhombischen Syngonien einerseits und der hypohexagonalen Syngonie andererseits hat die Einteilung nach der Translationsgruppe zu folgen; bezieht man dabei die hypohexagonalen Gruppen durchwegs auf ein basisflächenzentriertes orthohexagonales Elementarparallelepiped, so lassen die Translationsgitter insgesamt Zentrierungen I, F und C (bzw. A oder B) mit den entsprechenden Zusatzoperationen nach Abschnitt 10 zu. Es erscheint dann zweckmässig, die Raumgruppen der Typen P, I und F in der isometrischen (kubischen) Syngonie, die eine Translationsrichtung auszeichnenden Gruppen des Typs C dagegen in der wirteligen (hexagonalen) Syngonie abzuleiten. Das hat etwa zur Folge, dass von den orthorhombisch-holoedrischen Raumgruppen D_{2h}^{1-16} und D_{2h}^{23-28} in den hypokubischen, D_{2h}^{17-22} aber in den hypohexagonalen Zusammenhang gestellt werden. Die tetragonalen Raumgruppen nehmen dann insofern eine Sonderstellung ein, als sie in der kubischen Syngonie nur mit den Translationsgruppen P und I oder F erscheinen; eine selbständige tetragonale Syngonie würde die Gruppen D_{4h}^{1-16} natürlich auch mit der Translationsgruppe C liefern. Die rhomboedrischen Raumgruppen schliesslich lassen sich zwanglos teils der kubischen, teils der hexagonalen Syngonie entnehmen. Die möglichen reduzierten Matrizen sind (in abgekürzter Form) in der Tabelle 8 zusammengestellt. Es sind die 64 mit den unter d) erwähnten Symmetriesätzen verträglichen Kombinationen der Charaktere 1 und $\bar{1}$; dazu tritt als Typ LXV die nur auf allseitig flächenzentrierte Gruppen F anwendbare Matrix mit den Charakteren 0, die einer Zusatztranslation von 1/4 oder 3/4 entsprechen. Andere Werte gehen in die Überschriften ein.

Bei der Verwendung der Matrizen als hypotetragonale und hypokubische Tafeln ist natürlich wieder auf die Gleichwertigkeit der Charaktere in allen drei bzw. in den beiden ersten Spalten zu achten; sind sämtliche Spalten ungleichwertig, so ist die Tafel hypoorthorhombisch. Auch wenn als Überschrift der *G*-Tafel nur xyz zugelassen wird, ermöglicht eine geeignete Wahl der Operatoren und der Überschriften zu den *K*- und *H*-Tafeln doch die Darstellung mehrerer Holoedrien mit ihren Untergruppen durch dieselbe Matrix. So führt schon eine beschränkte Auswahl von Tafeln — etwa nach dem Beispiel der Tabelle 9 — zur gesamten Mannigfaltigkeit der 230 Raumgruppen.

Tabelle 9. *Tafeln der 230 Raumgruppen*

Tafel:	P	F	I	C
I	$O_h^{1,3}, D_{4h}^{1,9}, D_{2h}^1$	O_h^9, D_{2h}^{25}	$O_h^{5,6}, D_{4h}^{17,18}, D_{2h}^{23}$	D_{6h}^1, D_{2h}^{19}
LIII	$O_h^{2,4}, D_{4h}^{4,12}, D_{2h}^2$			
LXV			$O_h^{7,8}, D_{4h}^{19,20}, D_{2h}^{24}$	
LVII	$T_h^6, O_h^{6,7}, D_{4h}^{4,8}, D_{2h}^{15}$	O_h^{10}, D_{2h}^{27}		
VIII	$D_{4h}^{2,10}, D_{2h}^3$	D_{2h}^{26}		D_{6h}^2, D_{2h}^{20}
XVI	$D_{4h}^{3,11}, D_{2h}^4$			
XI	$D_{4h}^{5,13}, D_{2h}^9$			
XXXVIII	$D_{4h}^{6,14}, D_{2h}^{12}$			
XVIII	$D_{4h}^{7,15}, D_{2h}^{13}$			
LIX	$D_{4h}^{8,16}, D_{2h}^{10}$			
XXXIV	$D_4^{3,7}$			
X	D_{2h}^5	D_{2h}^{28}		D_{6h}^4
LXII	D_{2h}^6			
XIII	D_{2h}^7			
XXVII	D_{2h}^8			
XXI	D_{2h}^{11}			
XLI	D_{2h}^{14}			
XXXIX	D_{2h}^{16}			
IX				D_{6h}^3, D_{2h}^{17}
XXXIII				D_{2h}^{18}
III				D_{2h}^{21}
XXXII				D_{2h}^{22}

11. Verwendungsmöglichkeiten bei der Strukturbestimmung

Grundsätzlich umfasst der Bestimmungsgang irgendeiner Struktur mehrere Teilschritte, die sich etwa folgendermassen in ein Schema bringen lassen: einerseits hat vom Standpunkte der Symmetrie die Ermittlung der isomorphen Punktgruppe der Bestimmung der Raumgruppe voranzugehen, und andererseits ist in metrischer oder wenigstens topologischer Hinsicht zunächst die Gestalt des Elementarbereichs, dann die gesuchte Verteilung der Elemente (etwa die Massen- oder Elektronenverteilung) im Elementarbereich zu beschreiben. Dabei verleiht die Struktur der festen Körper im dreidimensionalen Raum der Behandlung dreidimensionaler Systeme, vor allem der Gittergruppen, eine besondere Bedeutung; auf die Untersuchung abgeschlossener, molekularer Systeme soll im Abschnitt 18 noch eingegangen werden.

Nach den bisherigen Ausführungen stellen die translativen Charakterentafeln nichts anderes als eine zweckmässige Anordnung von Rechengrössen dar, die mit dem Übergang von der Punktgruppe zur Raumgruppe zusammenhängen; sie beschreiben so eigentlich die (mehrstufige)

Isomorphiebeziehung zwischen der gröberen Struktur im Scheinkontinuum und der feineren diskontinuierlichen Struktur. Dementsprechend wird sich das Anwendungsgebiet der Charakterentafeln bei der Strukturbestimmung auf alle jene Methoden erstrecken, die eine Aufstellung und Benützung von Raumgruppenkriterien zum Ziele haben. Darunter fällt auch die Ermittlung der Elementverteilung, die sich ja der Raumgruppensymmetrie unterordnet. Die mehrmals betonte Vollständigkeit der Beschreibung einer Raumgruppe durch die Charakterentafeln hat dabei zur Folge, dass sich grundsätzlich alle einschlägigen Methoden auf diese Weise erfassen lassen. An anderer Stelle (15) sind die bekannten Verfahren der Kristallstrukturbestimmung schon daraufhin untersucht worden; der Hinweis auf die zahlreichen Beispiele, welche jener Arbeit entnommen werden können, rechtfertigt den zusammenfassenden Charakter der folgenden Übersicht.

Der geometrische Teil einer Deutung der Interferenzerscheinungen geeigneter Wellen an einer t -fach periodischen Verteilung von streuender Materie läuft stets irgendwie auf Summationen von Funktionen der Winkel $2\pi \sum_{i=1}^t h_i x_i$ hinaus. Für den Fall der Gittergruppen etwa lautet der entsprechende Ausdruck $2\pi(hx + ky + lz)$; seine Symmetrie erlaubt es, von den beiden Tripeln (hkl) und xyz das eine festzuhalten und über die Werte des andern zu summieren. So ergeben sich zwei verschiedene Verfahren: erstreckt sich die Summe über alle Punkte xyz der Elementarzelle, so gelangt man zum Strukturfaktor, der die Intensität der an der Netzebenenschar (hkl) reflektierten Strahlung bestimmt; summiert man dagegen über alle möglichen Flächenindices (hkl) , so liefert die Fouriersynthese die Dichte der streuenden Materie — bei Verwendung von Röntgenstrahlen also die Elektronendichte — im Punkte xyz . In beiden Fällen empfiehlt sich eine Gliederung der unendlichen Mannigfaltigkeit von Wertetripeln (hkl) bzw. xyz in Formen, die der Charakterendarstellung zugänglich sind. Wie in (15) ausgeführt wurde, vereinfacht sich das Resultat für jede einzelne Form durch die Symmetriebeziehungen wesentlich, und man hat schliesslich nur noch über die verschiedenen Formen zu summieren.

Der Strukturfaktor eines allgemeinen Gitterkomplexes lässt sich — nach der üblichen Aufteilung in einen durch $\cos 2\pi(hx + ky + lz)$ bestimmten A-Anteil und einen durch $\sin 2\pi(hx + ky + lz)$ bestimmten B-Anteil — als Summe aus folgenden (positiv oder negativ genommenen) Rechengrössen darstellen, deren Definitionsgleichungen sich zu einem der G -Tafel verwandten Schema ordnen:

$$\begin{aligned}
a_0 &= \cos 2\pi h x & \cdot \cos 2\pi k y & & \cdot \cos 2\pi l z \\
a_1 &= \cos 2\pi h (\bar{x} + T_{11} + V_1) & \cdot \sin 2\pi k (x + T_{12}) & & \cdot \sin 2\pi l (z + T_{13}) \\
b_1 &= \sin 2\pi h (x + T_{11}) & \cdot \cos 2\pi k (\bar{y} + T_{12} + V_2) & \cdot \cos 2\pi l (\bar{z} + T_{13} + V_3) \\
a_2 &= \sin 2\pi h (x + T_{21}) & \cdot \cos 2\pi k (\bar{y} + T_{22} + V_2) & \cdot \sin 2\pi l (z + T_{23}) \\
b_2 &= \cos 2\pi h (\bar{x} + T_{21} + V_1) & \cdot \sin 2\pi k (y + T_{22}) & & \cdot \cos 2\pi l (\bar{z} + T_{23} + V_3) \\
a_3 &= \sin 2\pi h (x + T_{31}) & \cdot \sin 2\pi k (y + T_{32}) & & \cdot \cos 2\pi l (\bar{z} + T_{33} + V_3) \\
b_3 &= \cos 2\pi h (\bar{x} + T_{31} + V_1) & \cdot \cos 2\pi k (\bar{y} + T_{32} + V_2) & \cdot \sin 2\pi l (z + T_{33}) \\
b_0 &= \sin 2\pi h (\bar{x} + V_1) & \cdot \sin 2\pi k (\bar{y} + V_2) & & \cdot \sin 2\pi l (\bar{z} + V_3)
\end{aligned}$$

Bezeichnet man diese Grössen im folgenden als $a_0(G)$, $a_1(G)$, $\dots$, so lassen sich aus $a_0(K) = \cos 2\pi h y \cdot \cos 2\pi k \bar{x} \cdot \cos 2\pi l z$ usf. leicht die analogen Rechengrössen für die K - und H -Tafeln definieren. Dabei wird deutlich, was für eine entscheidende Bedeutung in jeder Zeile ζ einer Charakterentafel der Summe aller mit den zugehörigen Flächenindizes multiplizierten Zusatzgrössen T_{ij} bzw. $(T_{ij} + V_j)$ zukommt. Die entsprechenden, durch $(h \cdot \arccos \chi_{\zeta 1} + k \cdot \arccos \chi_{\zeta 2} + l \cdot \arccos \chi_{\zeta 3})$ erklärten Ausdrücke sollen daher kurz P_ζ genannt werden. Dann ergibt sich der Strukturfaktor eines Gitterkomplexes durch einfache Addition der Rechengrössen aus allen ausgewählten Zeilen der Tabelle 10, wobei je nach den Teilbarkeitseigenschaften der P_ζ die folgenden Regeln einzuhalten sind:

Tafel <i>A</i> liefert den A-Anteil für	$P_{\xi} = 0 \pmod{2}/2$
	B-Anteil für $P_{\xi} = 1 \pmod{4}/4$
sowie mit durchwegs umgekehrten Vorzeichen	
den A-Anteil für	$P_{\xi} = 1 \pmod{2}/2$
	B-Anteil für $P_{\xi} = 3 \pmod{4}/4$
Tafel <i>B</i> liefert den B-Anteil für	$P_{\xi} = 0 \pmod{2}/2$
	A-Anteil für $P_{\xi} = 3 \pmod{4}/4$
sowie mit durchwegs umgekehrten Vorzeichen	
den B-Anteil für	$P_{\xi} = 1 \pmod{2}/2$
	A-Anteil für $P_{\xi} = 1 \pmod{4}/4$

Mit zunehmender Symmetrie der isomorphen Punktgruppe heben sich immer mehr Rechengrößen gegenseitig auf. Das führt zu einer auffallenden Einfachheit etwa der in (15) gegebenen Darstellung der Strukturfaktoren aller einfachen symmorphen Raumgruppen. Tabelle 11 gibt sie in etwas veränderter Anordnung wieder, die besonders leicht den Zusammenhang mit der Zeilenauswahl übersehen lässt, indem man sie der Tabelle 3 des Abschnitts 4 gegenüberstellt. Die 11 Laue-Klassen, in

Tabelle 10. *Ableitung des Strukturfaktors*

Tafel A				Zeile	Tafel B			
a_0	$\bar{a}_1$	$\bar{a}_2$	$\bar{a}_3$	σ_1	$\bar{b}_0$	b_1	b_2	b_3
a_0	$\bar{a}_1$	a_2	a_3	α_1	b_0	$\bar{b}_1$	b_2	b_3
a_0	$\bar{a}_1$	a_2	a_3	α_2	$\bar{b}_0$	b_1	$\bar{b}_2$	$\bar{b}_3$
a_0	a_1	$\bar{a}_2$	a_3	β_1	b_0	b_1	$\bar{b}_2$	b_3
a_0	a_1	$\bar{a}_2$	a_3	β_2	$\bar{b}_0$	$\bar{b}_1$	b_2	$\bar{b}_3$
a_0	a_1	a_2	$\bar{a}_3$	γ_1	b_0	b_1	b_2	$\bar{b}_3$
a_0	a_1	a_2	$\bar{a}_3$	γ_2	$\bar{b}_0$	$\bar{b}_1$	$\bar{b}_2$	b_3
a_0	$\bar{a}_1$	$\bar{a}_2$	$\bar{a}_3$	σ_2	b_0	$\bar{b}_1$	$\bar{b}_2$	$\bar{b}_3$

Tabelle 11. *Strukturfaktoren der Kristallklassen*

Strukturfaktor:		in den Tafeln:				
A	B	G	$G + K$	$G + H_1 + H_2$	$G' + G''$	$G + G' + G'' + K + K' + K''$
a_0	b_0	D_2	D_4	D_6	T	O
a_0	b_3	C_{2v}	C_{4v}	C_{6v}		
a_0	b_1			D_{3h}		
a_0	$\pm(b_0)$		D_{2d}			T_d
a_0	0	D_{2h}	D_{4h}	D_{6h}	T_h	O_h
$a_0 + \bar{a}_1$	$b_0 + b_1$			D_3		
$a_0 + \bar{a}_1$	$b_2 + b_3$			C_{3v}		
$a_0 + \bar{a}_1$	0			D_{3d}		
$a_0 + \bar{a}_2$	$b_0 + b_2$	C_2				
$a_0 + \bar{a}_2$	$b_1 + b_3$	C_s				
$a_0 + \bar{a}_2$	0	C_{2h}				
$a_0 + \bar{a}_3$	$b_0 + b_3$		C_4	C_6		
$a_0 + \bar{a}_3$	$b_1 + b_2$			C_{3h}		
$a_0 + \bar{a}_3$	$\pm(b_0 + b_3)$		S_4			
$a_0 + \bar{a}_3$	0		C_{4h}	C_{6h}		
$a_0 + \bar{a}_1 + \bar{a}_2 + \bar{a}_3$	$b_0 + b_1 + b_2 + b_3$	C_1		C_3		
$a_0 + \bar{a}_1 + \bar{a}_2 + \bar{a}_3$	0	C_i		C_{3i}		

welche sich — wie im Abschnitt 17 näher ausgeführt werden soll — die 32 Kristallklassen infolge der Zentrosymmetrie des Beugungsvorganges am Gitter gliedern, kommen durch die eingerahmten Felder zum Ausdruck.

Man kann nun die P-Werte der Zeilen auch getrennt für die s- und d-Charaktere zusammenstellen. Die so entstehenden Grössen P_s bzw. P_d gestatten, aus dem Verschwinden des Strukturfaktors für gewisse Indiceskombinationen (hkl) unmittelbar die zonalen bzw. serialen Auslöschungsgesetze abzulesen. Sie sind, ebenso wie die — den allfälligen, durch die Operatoren der Translationsgruppe bedingten Zusatzfaktoren entsprechenden — integralen Auslöschungsgesetze, von der Nullpunktswahl unabhängig und können deshalb nach P. NIGGLI (16) als Raumgruppenkriterien Verwendung finden. E. BRANDENBERGER und P. NIGGLI haben die Auslöschungsgesetze in den „Internationalen Tabellen“ (11) systematisch zusammengestellt; eine Erklärung der üblichen Ableitung findet sich etwa bei E. BRANDENBERGER (3).

Die Auswertung der Gesamtheit von Auslöschungserscheinungen für die Raumgruppenbestimmung, wie sie schon von P. NIGGLI und E. BRANDENBERGER in den „Internationalen Tabellen“ (11) systematisch und vollständig dargestellt wurde, lässt sich in dem von M. J. BUEGER (4) geprägten Begriff der Auslöschungseinheiten zusammenfassen. Eine solche Einheit enthält alle jene Raumgruppen, die sich in den Auslöschungsgesetzen nicht unterscheiden und ausserdem derselben Laue-Klasse angehören. BUEGER hat für die 120 Einheiten der Gittergruppen zweckmässige „Auslöschungssymbole“ eingeführt und gezeigt, dass sich von den 230 Gruppen nur 50 (+9 enantiomorphe Paare) aus den Auslöschungen eindeutig ermitteln lassen. Am Beispiel der von W. NOWACKI (28) abgeleiteten „ebenen Auslöschungseinheiten“ kann man sich davon überzeugen, dass die Charakterentafel als ganzes ebenfalls die Auslöschungseinheit beschreibt: aus der Tabelle 12 geht hervor, wie die 17 Flächengruppen in 10 Einheiten und 6 Laue-Klassen zerfallen, wobei die 4 eindeutig bestimmbaren Gruppen unterstrichen sind.

Das skizzierte Berechnungsverfahren für den Strukturfaktor lässt sich auch auf die Fouriersynthese der Elektronendichte übertragen. Durch den oben erwähnten Ausdruck ($hx + ky + lz$) ist der Zusammenhang insofern gegeben, als man nun einfach über die Flächen (hkl) bzw. über ihre Formen zu summieren hat. Dabei wird der Raumgruppensymmetrie durch die gleichen Grössen P_z Rechnung getragen, so dass etwa die Tabelle 10 in unveränderter Form anwendbar bleibt. Es ist einzig zu berücksichtigen, dass bei Geltung des Friedelschen Gesetzes die nicht-zentrosymmetrischen Flächenformen zu zentrosymmetrischen ergänzt gedacht werden müssen, da ja für die Interferenzerscheinungen Richtung und Gegenrichtung gleichwertig sind.

Abschliessend sei erwähnt, dass auch die Methode von A. L. PATER-

Tabelle 12. Ebene Auslöschungseinheiten

Auslöschungseinheit	Flächengruppen								Laue-Klasse
1. $\begin{smallmatrix} 1 & 1 \\ - & - \end{smallmatrix} xy$	C_1^I	C_2^I							C_2
2. $\begin{smallmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{smallmatrix} xy$					C_{1v}^I	C_{2v}^I			
3. $\begin{smallmatrix} 1 & 1 \\ 1 & \bar{1} \end{smallmatrix} xy$					C_{1v}^{II}	C_{2v}^{III}			C_{2v}
4. $\begin{smallmatrix} 1 & 1 \\ \bar{1} & \bar{1} \end{smallmatrix} xy$						C_{2v}^{II}			
5. $\begin{smallmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{smallmatrix} \{11\}, \{\bar{1}\bar{1}\} xy$					C_{1v}^{III}	C_{2v}^{IV}			
6. $\begin{smallmatrix} 1 & 1 \\ - & - \end{smallmatrix} xy, yx$			C_4^I						C_4
7. $\begin{smallmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{smallmatrix} xy, yx$							C_{4v}^I		C_{4v}
8. $\begin{smallmatrix} 1 & 1 \\ \bar{1} & \bar{1} \end{smallmatrix} xy; y + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}$							C_{4v}^{II}		
9. $\begin{smallmatrix} 1 & 1 \\ - & - \end{smallmatrix} \{11\}, \{\bar{1}\bar{1}\} xy, x'y', x''y''$		C_3^I		C_6^I					C_6
10. $\begin{smallmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{smallmatrix} \{11\}, \{\bar{1}\bar{1}\} xy, x'y', x''y''$							$C_{3v}^{I,II}$	C_{6v}^I	C_{6v}

son, die aus dem Interferenzversuch nicht bestimmbaren Phasenbeziehungen der Streuwellen zu vernachlässigen, einer einfachen Darstellung durch die Charakterentafeln zugänglich ist. Fasst man nämlich gleichwertige Vektoren zwischen beliebigen Punkten der Elementarzelle wieder zu Formen zusammen, so liefern die s- und d-Charaktere unmittelbar die Lage der HARKERSchen Linear- und Planarkonzentrationen von Pattersonpunkten. Das Vorgehen ist in der zitierten Arbeit näher erläutert (15).

III. Rotative Charaktere: Schwingungssysteme

12. Symmetrieeigenschaften der Normalschwingungen; rotative Charakterentafeln

Die folgenden Ausführungen über Schwingungssysteme beschränken sich darauf, eine Grundlage für den Teil IV zu schaffen; ihre Kürze rechtfertigt sich durch den Hinweis auf die Arbeiten von P. NIGGLI (23) und dem Verfasser (14), in denen sich die Anwendung der Symmetrielehre auf Molekülschwingungen erläutert findet.

Untersucht man die Symmetrieeigenschaften der Normalschwingungen, aus denen sich ja jede beliebige Schwingung eines Systems zusammensetzen lässt, so gelangt man zu einem bemerkenswerten Ergebnis. Es zeigt sich nämlich, dass die Anordnung der Schwingungsvektoren, und damit das Verrückungsbild, in jedem Moment einer Normalschwingung vollständig durch die Grundsymmetrie des Gleichgewichtszustandes gesteuert wird. Man kann das auch so ausdrücken, dass der Abbau zur Restsymmetrie, d. h. zur Punktsymmetrie der Schwingungsform, keineswegs eine erschöpfende Beschreibung der Symmetrieverhältnisse liefert, sondern dass ausserdem die Abweichungen von der Grundsymmetrie durch gesetzmässige Drehungen der Schwingungsvektoren festgelegt sind. Die Symmetrie des Grundzustandes wird also nicht zerstört; sie geht nur in eine neue, komplexere Art von Symmetrie mit rotativen Zusatzkomponenten über, so dass man für die Normalschwingungen recht eigentlich einen „Erhaltungssatz der Symmetrie“ fordern könnte.

Dass die Symmetrien der Schwingungsformen einer gruppentheoretischen Behandlung zugänglich sind, versteht sich von selbst. So ist denn auch seit der grundlegenden Arbeit von E. WIGNER (37) ihre Beschreibung durch Charaktere üblich; aus der reichhaltigen Literatur, die G. HERZBERG (10) zitiert, soll in diesem Zusammenhang die Arbeit von J. E. ROSENTHAL und G. M. MURPHY (31) hervorgehoben werden. Erst kürzlich aber hat P. NIGGLI (23) gezeigt, wie einfach sich solche rotative Charaktere als Cosinuswerte der Winkel deuten lassen, um welche die Schwingungsvektoren nach Ausführung der Punktsymmetrioperationen zusätzlich gedreht werden. Die entsprechende Definitionsgleichung $\chi = \cos \rho$ mit dem rotativen Anteil ρ legt schon durch ihre Ähnlichkeit mit der Gleichung für die translative Charaktere (S. 69) eine gegenüberstellende Betrachtung nahe, die dem Teil IV vorbehalten bleibt.

Die $3n - 6$ Freiheitsgrade der Schwingung, die einem dreidimensionalen System von n Massenpunkten zur Verfügung stehen, verteilen

sich auf verschiedene Typen oder Klassen von Normalschwingungen mit in sich gleicher Symmetrie und Frequenz, und zwar gibt es jeweils genau so viele solcher Schwingungsklassen, wie die Punktgruppe der Grundsymmetrie Klassen konjugierter Elemente, d.h. gleichwertiger Operationen enthält. Da überdies die Charaktere eine Klasseneigenschaft darstellen, nehmen rotative Charakterentafeln in ihrer üblichen Gestalt die Form einer k -reihigen quadratischen Matrix an, wenn man die Charaktere nach den Klassen von Symmetrieeoperationen in Spalten und nach den Schwingungsklassen in Zeilen ordnet. Die Reihenzahl k stimmt mit der Anzahl gleichwertiger Zyklen nach Tabelle 1 (S. 32) überein. Eine Zusammenstellung der Charakterentafeln aller dreidimensionalen Punktgruppen lässt sich den Tabellen III der zitierten Arbeit (14) entnehmen; man findet sie auch bei P. NIGGLI (23) in den Haupttabellen I—V.

Jeder einzelne Charakter stellt den rotativen Anteil und damit die Symmetrieart eines Schwingungstyps bezüglich einer Klasse von Operationen dar. Somit liest man aus ihm unmittelbar ab, wie die Schwingung zum Punktsymmetrieelement verläuft, oder was für ein rotationshaltiges Symmetrieelement selbst die Schwingung beschreiben würde. Die Äquivalenz dieser beiden Ausdrucksweisen geht aus dem Abschnitt 7 hervor; im übrigen soll vom Begriff der rotationshaltigen Anti- und Entartungs-Symmetrieelemente erst im Teil IV Gebrauch gemacht werden.

Die Forderung, dass die n -malige Ausführung auch einer rotationshaltigen Symmetrieeoperation von der Ordnung n zur Identität führen müsse, hat eine Beschränkung der Drehungskomponenten auf diskrete Werte zur Folge: die Drehwinkel dürfen nur ganzzahlige Vielfache von $\frac{2\pi}{n}$ betragen. Natürlich ist damit auch der Wertevorrat der Charaktere empfindlich beschnitten. Diese Überlegung entspricht genau derjenigen, die bei den Raumgruppen zu diskreten Gleit- und Schraubungskomponenten führte, denn beiden Fällen ist der Grundsatz geschlossener Zyklen gemeinsam. Um so eher scheint es gerechtfertigt, den Erhaltungssatz der Symmetrie für zeitlich-periodische Schwingungsvorgänge neben das Korrespondenzprinzip von räumlich-periodischer Anordnungssymmetrie und scheinkontinuierlicher Punktsymmetrie zu stellen.

Auf die Schwingungssymmetrie selbst soll nur kurz eingegangen werden. Bei einer totalsymmetrischen Schwingung sind Restsymmetrie und Grundsymmetrie identisch, da sie zu allen Symmetrieelementen symmetrisch verläuft (verschwindende Drehungskomponenten, $\chi = \cos 0 = 1$); insbesondere ist jede Schwingung zur Identitätsoperation symmetrisch. Unter den abweichenden Möglichkeiten wird das antisymmetrische Verhalten durch einfache Richtungs-

umkehr der Schwingungsvektoren ($\chi = \cos \pi = -1$) ausgezeichnet; es lässt sich offenbar nur auf Operationen von gerader Ordnung beziehen. So geben die Untergruppen von D_{2h} zu symmetrischen und antisymmetrischen Schwingungstypen Anlass. Wenn aber Operationen von einer Ordnung > 2 vorhanden sind, treten zueinander entartete Doppelschwingungen auf. Ihre Drehungskomponenten unterscheiden sich nur durch das Vorzeichen, so dass die entsprechenden Verrückungsbilder enantiomorphe Paare darstellen. Dabei sind die Doppelschwingungen parasymmetrischer Systeme zufällig oder trennbar, diejenigen holosymmetrischer dagegen untrennbar entartet. Die Einteilung erfolgt nach dem direkten Produkt der Punktgruppe mit C_i , also nach dem Hinzufügen eines Symmetriezentrums, das im Falle der parasymmetrischen Gruppen eine Paramorphie C_{ni} mit $n > 2$, d. h. C_{nh} für $n \equiv 0 \pmod{2}$ und C_{ni} für $n \equiv 1 \pmod{2}$ oder T_h , im Falle der holosymmetrischen Gruppen eine Holoedrie D_{ni} mit $n > 2$, d. h. D_{nh} für $n \equiv 0 \pmod{2}$ und D_{nd} für $n \equiv 1 \pmod{2}$ oder O_h liefert. Bei den mono- und digonalen sowie bei den ikosaedrischen Gruppen, wo dieses Einteilungsprinzip versagen würde, treten überhaupt keine Doppelschwingungen auf. Dagegen gibt die Kombination von mehreren > 2 -zähligen Symmetrieachsen in den isometrischen Gruppen zu weitergehender Entartung Anlass: kubische Systeme weisen dreifach entartete, ikosaedrische drei-, vier- und fünffach entartete Schwingungstypen auf. Der Charakter einer n -fach entarteten Schwingungsklasse ist stets gleich der Summe der Charaktere aller n zusammengehörigen Teilschwingungen, so dass etwa der Charakter gegenüber der Identitätsoperation n wird.

Bei wirteliger Symmetrie lässt sich die Zahl der verschiedenen Schwingungsklassen wieder unmittelbar aus der Tabelle 1 ablesen. Es gibt nämlich ebenso viele totalsymmetrische Schwingungstypen wie Klassen von Einerzyklen F_1 , ebenso viele antisymmetrische Typen wie Klassen von Zweierzyklen F_2 , und ebenso viele zweifach entartete Typen wie Klassen von höheren Zyklen F_x , $x > 2$.

Zwischen den Einzelementen der rotativen Charakterentafeln herrschen mannigfache Beziehungen, die im wesentlichen auf der Orthogonalität der Normalschwingungen beruhen. Sie finden sich bei P. NIGGLI (23) oder A. NIGGLI (14) zusammengestellt. In diesem Zusammenhang soll nur ein Fehler berichtigt werden, der auf S. 917 der Arbeit von P. NIGGLI (23) unterlaufen ist. Die Summe der Cosinusquadrate aller zu einer m -zähligen Symmetrieachse gehörigen Drehwinkel (einschliesslich 0) ist $\frac{1}{2}m$ mit der Bedingung $m > 2$. Dieser Satz ist als Spezialfall in einem allgemeineren Satze enthalten, der im Abschnitt 17 bewiesen wird.

13. Freiheitsgrade der Schwingungsklassen und Auswahlregeln

Zunächst sei an einem Beispiel erläutert, wie allfällige Symmetrieeigenschaften das Geschehen in einem schwingenden System beeinflussen. Eine dreidimensionale Anordnung von 120 Massenpunkten besitzt $3 \cdot 120 - 6$ Freiheitsgrade der Schwingung, die beim Fehlen jeglicher Symmetrie zu 354 verschiedenen (totalsymmetrischen) A-Schwingungstypen Anlass geben. Sind aber die 120 Massenpunkte gleichwertig und durch die Symmetrie der Punktgruppe I_h verknüpft, so verteilen sich die Freiheitsgrade auf 3 A_g -, 3 A_u -, 8 F_{1g} -, 8 F_{1u} -, 9 F_{2g} -, 9 F_{2u} -, 12 G_g -, 12 G_u -, 15 H_g - und 15 H_u -Typen, also auf insgesamt 94 Schwingungsklassen. Die Anzahl verschiedener Normalfrequenzen wird damit ganz beträchtlich herabgesetzt; für die Bedeutung der Symbole sei auf die zitierte Literatur (10 usw.) verwiesen.

Wie schon an anderer Stelle (14) betont wurde, ist die Verteilung der Freiheitsgrade auf die Schwingungstypen eine reine Angelegenheit der Symmetrie. In der Anwendung auf Moleküle bedeutet das aber, dass Zahl und Art der Normalschwingungen von allen Annahmen über die Kräfte, von den schwingenden Massen und sogar von der Metrik des Systems völlig unabhängig sind. Dasselbe gilt von den Auswahlregeln der Schwingungsspektren. Im Infrarotspektrum sind ja nur die Normalschwingungen, welche das elektrische Moment des Moleküls, und im Ramaneffekt nur jene, die seine Polarisierbarkeit verändern, beobachtbar. Beide Kriterien lassen sich durch die Transformationseigenschaften des Vektors des elektrischen Moments einerseits und des Polarisierbarkeitstensors andererseits so ausdrücken, dass sie einer unmittelbaren Beschreibung durch die Symmetrietheorie zugänglich sind.

Schon E. WIGNER (37) hat das erkannt, als er die Darstellungstheorie zur Deutung der Schwingungsspektren heranzog. Seine Methode wurde auch in (14) benützt, wo sich alle zur Berechnung erforderlichen Unterlagen zusammengestellt finden. Es sei nur noch darauf hingewiesen, dass die dort c und c' genannten Grössen nichts anderes darstellen als Spezialfälle der im Abschnitt 17 zu behandelnden Charaktere für die Verknüpfung eines Skalars mit einem Vektor oder Tensor. Damit fügt sich die ganze Berechnungsweise zwanglos in das von S. BHAGAVANTAM und D. SURYANARAYANA (2) — allerdings nur für Kristalle — angegebene Verfahren der Behandlung physikalischer Eigenschaften ein.

14. Die symmetriebedingte Vieldeutigkeit in der Schwingungsspektroskopie

In der Lösung einer unter diesem Titel gestellten Preisaufgabe durch den Verfasser (14) erfährt das Problem eine Dreiteilung: den Vieldeutigkeiten von Aussagen der Symmetrietheorie über den Molekülbau einerseits und über die Normalschwingungen andererseits ist die weitere Vieldeutigkeit der Verbindung beider Gebiete, d. h. des Schlusses vom Schwingungsspektrum auf die Molekülstruktur, überlagert. Auf eine Wiederholung eingehender Erörterungen kann hier um so mehr verzichtet werden, als im Abschnitt 18 die gleichen Fragen nochmals in einem allgemeineren Zusammenhang erscheinen.

Da nur die Zykelsymbole der Symmetrieeformeln in die Rechnung eingehen, hat man bei der Beurteilung von Aussagen der Symmetrietheorie über die Molekülstruktur vor allem die Vieldeutigkeit der Formen gemäss Tabelle 1 und Abschnitt 6 zu berücksichtigen; weiter ist die ebenfalls behandelte Beziehung zwischen Eigensymmetrie und Lage-symmetrie in Rechnung zu stellen. Wenn nicht einmal über die Gleichwertigkeitsverhältnisse der konstituierenden Teilchen Klarheit besteht, macht sich eine zusätzliche Vieldeutigkeit bemerkbar. Sie kommt in der

Tabelle II der zitierten Arbeit (14) zum Ausdruck, die alle denkbaren Formenkombinationen für zwei- bis zwölffatomige Moleküle enthält. Eine Zusammenstellung der Zähligkeiten dreidimensionaler Punktgruppen und der daraus ableitbaren Kombinationen geben die Tabellen 13a und 13b; darin bedeuten wieder p eine ungerade, n eine gerade und q allgemein eine ganze positive Zahl, während $a=0$ oder 1 und $b, c, \dots = 0, 1, 2, \dots$ sein können.

Über all diesen Überlegungen dürfen die grundsätzlichen Grenzen jeder Symmetriebetrachtung bei der Beschreibung einer Anordnung nicht vergessen werden. In metrischer Hinsicht muss sich die Symmetriellehre darauf beschränken, für Spezialformen geometrische Örter der Punktlagen anzugeben; darüber hinaus lässt sie alle Parameter der geometrischen Freiheitsgrade unbestimmt. Was schliesslich die Vieldeutigkeit von Aussagen der Symmetriellehre über die Normalschwingungen für sich und in Beziehung auf den Molekülbau betrifft, muss für weitergehende Angaben, als sie im Teil III gemacht wurden, auf die zitierte Arbeit (14) verwiesen werden.

Tabelle 13a. *Mögliche Formenzähligkeiten im R^{III}* [illegible]

Tabelle 13b. *Zähligkeiten der Kombinationen*

C_q	$b + cq$
C_{qv}	$b + (c + 2d)q$
D_q	$a + 2b + (c + 2d)q$
S_n	$a + 2b + cn$
C_{pi}	$a + 2b + 2cp$
C_{nh}	$a + 2b + (c + 2d)n$
D_{qd}	$a + 2b + 2(c + 2d)q$
D_{qh}	$a + 2b + (c + 2d + 4e)q$
T	$a + 4b + 6c + 12d$
T_h, O	$a + 6b + 8c + 12d + 24e$
T_d	$a + 4b + 6c + 12d + 24e$
O_h	$a + 6b + 8c + 12d + 24e + 48f$
I	$a + 12b + 20c + 30d + 60e$
I_h	$a + 12b + 20c + 30d + 60e + 120f$
$C_{\infty v}$	b
$D_{\infty h}$	$a + 2b$
K_h	a

IV. Allgemeine Symmetriesätze

15. Die Isomorphie der translations- und rotationshaltigen Symmetrieoperationen

Ein Vergleich zwischen den Teilen II und III zeigt eine weitgehende Analogie der translativen und rotativen Charaktere, sowie überhaupt der translations- und rotationshaltigen Symmetrieoperationen. Der Zusammenhang erscheint um so deutlicher, als die Verschiebungs- wie die Drehungskomponenten in Winkeln ausgedrückt wurden, um der ihnen gemeinsamen Eigenschaft der Periodizität Rechnung zu tragen. Die Analogiebeziehung beider Operationsarten unter sich und mit den Punktsymmetrieoperationen soll nun näher geprüft werden.

Am einfachsten liegen die Verhältnisse — immer unter Beschränkung auf den dreidimensionalen Raum — bei den Operationen I. Art. Einer n -zähligen Drehung als Punktsymmetrieoperation entsprechen nämlich einerseits n verschiedene Schraubungen als Deckoperationen von Raumgruppen, und andererseits n verschiedene Rotationsdrehungen als Deckoperationen von Schwingungsbildern; die Beziehung der Zyklen ist in beiden Fällen die einer (mehrstufigen) Isomorphie. Gleichgültig, ob es sich um Translationen oder Rotationen handelt, stehen den Zusatzkomponenten dieselben diskreten Werte $\frac{x}{n} 2\pi$, $x = 1, 2, \dots, n$ zur Verfügung.

Das erlaubt aber die ein-eindeutige Zuordnung von Schraubungen und Rotationsdrehungen, so dass ihre Gesamtheiten durch die Beziehung einer (einstufigen) Isomorphie verbunden sind.

Da die Charaktere kristallographischer Operationen rationale Werte aufweisen, sind in der Tabelle 14 beispielhaft alle translativen Charaktere χ_T und rotativen Charaktere χ_R zusammengestellt, die sich auf 1-, 2-, 3-, 4- und 6-zählige Achsen beziehen können. In den Charakterentafeln treten sie allerdings nur zum Teil auf. Das hat bei den translativen Tafeln seinen Grund darin, dass die Schraubungskomponenten >2 -zähliger Achsen in die Überschriften eingehen; bei den rotativen Tafeln dagegen finden sich die Charaktere der zueinander entarteten Schwingungen je zu einem Summencharakter vereinigt, so dass für dreizählige Achsen $-\frac{1}{2} + -\frac{1}{2} = -1$, für vierzählige Achsen $0 + 0 = 0$, für sechszählige Achsen $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$ und $-\frac{1}{2} + -\frac{1}{2} = -1$ erscheint.

Es liegt nun nahe, die in der Kristallographie gebräuchlichen Schraubenindices zum Ausbau der Zyklensymbole heranzuziehen. In diesem Sinne soll fortan f_{n_x} sowohl eine n -zählige Schraubung mit der Komponente $\frac{x}{n} 2\pi$ wie eine n -zählige Rotationsdrehung mit derselben Komponente darstellen; die Erweiterung auf s - und s' -Zyklen ergibt sich von selbst. Weniger leicht gestaltet sich die Einführung von zeichnerischen

Tabelle 14. Charaktere kristallographischer Achsen

Win- kel	χ^T																χ_R
	1	2	2 ₁	3	3 ₁	3 ₂	4	4 ₁	4 ₂	4 ₃	6	6 ₁	6 ₂	6 ₃	6 ₄	6 ₅	
$\frac{1}{3}\pi$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$\frac{1}{2}\pi$	—	—	—	—	—	—	1	0	-1	0	—	—	—	—	—	—	0
$\frac{2}{3}\pi$	—	—	—	1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	—	—	—	—	1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
π	—	1	-1	—	—	—	1	-1	1	-1	1	1	1	-1	1	1	1
$\frac{4}{3}\pi$	—	—	—	1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	—	—	—	—	1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$\frac{3}{2}\pi$	—	—	—	—	—	—	1	0	-1	0	—	—	—	—	—	—	0
$\frac{5}{3}\pi$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
2π	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Symbolen, wie sie P. NIGGLI in einem noch nicht veröffentlichten Vortrage entworfen hat, für die rotationshaltigen Symmetrieelemente. Wegen des Gewinns an Anschaulichkeit ist es trotzdem oft von Vorteil, mit solchen Anti- und Entartungssymmetrieelementen, die in nicht-totalsymmetrischen Schwingungen den Platz der Grundsymmetrieele-

mente einnehmen, zu arbeiten; für die zugrunde liegende Betrachtungs-
weise sei auf den Abschnitt 7 verwiesen.

Bei den Operationen II. Art findet einzig die Antispiegelung ihr
Gegenstück in der Gleitspiegelung, wobei allerdings der Antispiegelebene
eine ganze Mannigfaltigkeit von Gleitspiegelebenen mit verschieden
gerichteter Gleitkomponente gegenübersteht. Die übrigen Punktsym-
metrioperationen II. Art — Symmetriezentrum, Drehspiegel- und Dreh-
inversionszentren höherer Zähligkeit — können zwar vollumfänglich mit
Zusatzrotationen kombiniert werden, bilden aber keine eigentlich trans-
lationshaltigen Symmetrieelemente, da eine Verschiebungskomponente
sich nach Abschnitt 7 nur auf die Lage und nicht auf die Art der Elemente
auswirkt.

Zusammenfassend erhält man so für die kristallographischen Zählig-
keiten die Operationen der Tabelle 15. Bei den Raumgruppen sind
zueinander enantiomorphe, bei den Schwingungssystemen zueinander
entartete Operationen durch $+$ -Zeichen verbunden, und der Deutlich-
keit halber sind die translations- und rotationsfreien Zyklen mit dem
Index 0 bezeichnet.

Tabelle 15. *Kristallographische Punkt-, Translations- und Rotations-
Symmetrioperationen*

Punktgruppen	Raumgruppen	Schwingungssysteme
f_1	f_{10}	f_{10}
f_2	f_{20}, f_{21}	f_{20}, f_{21}
f_3	$f_{30}, f_{31} + f_{32}$	$f_{30}, f_{31} + f_{32}$
f_4	$f_{40}, f_{42}, f_{41} + f_{43}$	$f_{40}, f_{42}, f_{41} + f_{43}$
f_6	$f_{60}, f_{63}, f_{62} + f_{64}, f_{61} + f_{65}$	$f_{60}, f_{63}, f_{62} + f_{64}, f_{61} + f_{65}$
s'_2	s'_{20}	s'_{20}, s'_2
s_2	s_{20}, s_{21} als a, b, c, n, d	s_{20}, s_{21}
$s_4 = s'_4$	s_{40}	$s_{40}, s_{42}, s_{41} + s_{43}$
s'_6	s'_{60}	$s'_{60}, s'_{63}, s'_{62} + s'_{64}, s'_{61} + s'_{65}$
s_6	s_{60}	$s_{60}, s_{63}, s_{62} + s_{64}, s_{61} + s_{65}$

Mit derartigen Symbolen lässt sich nun auf einfache Weise rechnen. So liest
man aus ihnen etwa ab, dass f_{20} in $f_{40}, f_{60}, f_{42}, f_{62}, f_{64}$ enthalten ist, f_{21} dagegen in
 $f_{41}, f_{43}, f_{63}, f_{61}, f_{65}$; in ähnlicher Weise sind f_{60}, f_{63} mit f_{30} verbunden, f_{64}, f_{61} aber
mit f_{31} , und f_{63}, f_{65} mit f_{32} . Ferner zeigen sie beispielsweise, dass in Schwingungs-
systemen $s'_{61}, s'_{63}, s'_{65}$ mit einem Symmetriezentrum s'_{20} , oder s_{61}, s_{63}, s_{65} mit einer
Spiegelebene s_{20} senkrecht zur Achse unverträglich sind, usf.

Die Verfolgung der Isomorphiebeziehungen lässt sich nun noch einen
Schritt weiter treiben, indem Kombinationen von translations- und

rotationshaltigen Symmetrioperationen, also ganze Raumgruppen und Schwingungstypen einander zugeordnet werden. Dies gelingt zumindest, solange man von einer Untergruppe von D_{2h} als Grundsymmetrie ausgeht. Setzt man nämlich, um keine Richtung willkürlich auszuzeichnen, als Gegenstück der Antispiegelebene stets die Symmetrieebene mit diagonaler Gleitkomponente ein, so lässt sich die rotative Charakterentafel von D_{2h} , deren übliche Form die Tabelle 16a darstellt, gemäss Tabelle 16b in Einzeltafeln für die Schwingungstypen auflösen.

Tabelle 16a. Rotative Charakterentafel von D_{2h}

	f_1	$f_2^{(z)}$	$f_2^{(x)}$	$f_2^{(y)}$	s_2'	$s_2^{(z)}$	$s_2^{(x)}$	$s_2^{(y)}$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{1u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	1
B_{1u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
B_{2g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
B_{2u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

Tabelle 16b. Charakterentafeln der Schwingungstypen von D_{2h}

A_{1g}	A_{1u}	A_{2g}	A_{2u}
1 1 1	1 -1 -1	-1 -1 -1	-1 1 1
1 1 1	-1 1 -1	-1 -1 -1	1 -1 1
1 1 1	-1 -1 1	1 1 1	-1 -1 1
B_{1g}	B_{1u}	B_{2g}	B_{2u}
1 1 1	1 -1 -1	-1 -1 -1	-1 1 1
-1 -1 -1	1 -1 1	1 1 1	-1 1 -1
-1 -1 -1	1 1 -1	-1 -1 -1	1 1 -1

Die Einzeltafeln der Tabelle 16b können jetzt translativ gedeutet werden: A_{1g} entspricht der symmorphen Raumgruppe $D_{2h}^1 - Pmmm$, A_{1u} der hemisymmorphen $D_{2h}^2 - Pnnn$, während A_{2g} , B_{1g} , B_{2g} der Raumgruppe D_{2h}^{12} in den Aufstellungen Pnm , Pmn , Pmn und A_{2u} , B_{1u} , B_{2u} der Gruppe D_{2h}^{13} in den Aufstellungen Pmn , Pnm , Pnm entsprechen. Weitere Überlegungen dieser Art werden im Abschnitt 16 folgen.

Rückblickend kann man das angewandte Verfahren etwa folgendermassen beschreiben: Zunächst werden die möglichen Charaktersysteme der Punktsymmetriegruppen aufgestellt. Dann lassen sich die

Charaktere entweder translativ oder rotativ deuten, wobei im ersten Fall Punkte, im zweiten Vektoren als Elemente des Systems anzusehen sind. Von untergeordneter Bedeutung ist die allfällige Beschränkung auf kristallographische Punktgruppen im translativen und die Festlegung einer ausgezeichneten Zusatzgrösse für die Antispiegelebenen im rotativen Fall. Je nach der Deutung gelangt man zu den Raumgruppen oder zu den Schwingungssystemen; eine Kombination beider Möglichkeiten müsste sich wohl auf die Normalschwingungen von Kristallgittern anwenden lassen.

16. Beispiele von Symmetriesätzen

Die klassischen Symmetriesätze der phänomenologischen Kristallographie, die ja einen Bestandteil der Punktsymmetrietheorie bilden, finden sich etwa bei P. NIGGLI (19) zusammengestellt. Ihre Erweiterung auf die translationshaltigen Operationen des homogenen Diskontinuums hat erstmals P. NIGGLI (16) vollständig durchgeführt; als erweiterte Symmetriesätze für rotationshaltige Operationen können schon die Berechnungen des vorigen Abschnitts (S. 94) angesprochen werden. Im folgenden sei die Analogie der Symmetriesätze auf allen drei Gebieten am Beispiel der Untergruppen von D_{2h} erläutert.

Jeder Symmetriesatz verknüpft Operationen, die nebeneinander als Elemente einer Symmetriegruppe auftreten können, oder, was dasselbe bedeutet, die entsprechenden Symmetrieelemente; er sagt so etwas über die Struktur der zugrundeliegenden Gruppe aus. Beispiele aus der Punktsymmetrietheorie sind etwa die Sätze:

a) Von den (zu F_2 gehörigen) drei Symmetrieelementen f_2 , s_2 (Spiegelebene senkrecht zur Digyre) und s'_2 bedingen zwei das dritte, so dass $C_{2h} = 1f_1 + 1f_2 + 1s_2 + 1s'_2$ entsteht.

b) Eine Digyre parallel zu einer Spiegelebene erzeugt eine weitere Spiegelebene parallel zu sich und senkrecht zur ersten, mit dem Ergebnis $C_{2v} = 1f_1 + 1f_2 + 1s_2 + 1s_2$.

c) Die Punktgruppe D_2 ergibt bei Hinzufügen eines Symmetriezentrums wegen $f_2 \cdot s'_2 = s_2$ das direkte Produkt $(f_1 + f_2 + f_2 + f_2)(f_1 + s'_2) = f_1 + f_2 + f_2 + f_2 + s'_2 + s_2 + s_2 + s_2 = D_{2h}$.

Die Erweiterung der Punktsymmetriesätze auf Raumgruppen und Schwingungssysteme schliesst eine zusätzliche Aussage über die Translations- bzw. Rotationskomponenten ein. Der Einfluss dieser Zusatzkomponenten erstreckt sich im Falle der Raumgruppen nach Abschnitt 7 sowohl auf die Art wie auf die Lage der Symmetrieelemente; die Tabelle 17 soll deshalb die doppelte Bedeutung der translativen Charaktere einer nicht-reduzierten Grundtafel nochmals zum Ausdruck bringen.

Tabelle 17. *Translative Deutung der Grundtafel G*

σ_1 Identität	—	—	—
α_1 Ebene (100)	Lage	Gleitung	Gleitung
α_2 Achse [100]	Schraubung	Lage	Lage
β_1 Ebene (010)	Gleitung	Lage	Gleitung
β_2 Achse [010]	Lage	Schraubung	Lage
γ_1 Ebene (001)	Gleitung	Gleitung	Lage
γ_2 Achse [001]	Lage	Lage	Schraubung
σ_2 Zentrum	Lage	Lage	Lage

Im Abschnitt 9 wurde für die Gittergruppen die Forderung erhoben, dass in jeder Spalte der reduzierten Tafel entweder keine oder dann zwei Charaktere von 1 verschieden sein müssen. Diese einfache Bedingung lässt sich anhand der Tabelle 17 in die folgende Mannigfaltigkeit von Symmetriesätzen übertragen:

Die Lage einer Symmetrieachse ist bestimmt durch Lage und Schraubungskomponenten der beiden andern Symmetrieachsen (in D_2), oder durch Gleitkomponente der zu ihr senkrechten Symmetrieebene und Lage des Symmetriezentrums (in C_{2h}), oder durch Lage und Gleitkomponenten der beiden zu ihr parallelen Symmetrieebenen (in C_{2v}).

Die Schraubungskomponente einer Symmetrieachse ist bestimmt durch die Lage der beiden andern Symmetrieachsen (in D_2), oder durch die Lage der zu ihr senkrechten Symmetrieebene und des Symmetriezentrums (in C_{2h}), oder durch die Gleitkomponenten in Achsenrichtung der beiden zu ihr parallelen Symmetrieebenen (in C_{2v}).

Die Lage einer Symmetrieebene ist bestimmt durch die Gleitkomponenten der andern zwei Symmetrieebenen (in D_{2h}), oder durch Schraubungskomponente der zu ihr senkrechten Symmetrieachse und Lage des Symmetriezentrums (in C_{2h}), oder durch Lage der zu ihr parallelen Symmetrieachse und Gleitkomponente der andern Symmetrieebene (in C_{2v}).

Die Gleitkomponente einer Symmetrieebene ist bestimmt durch Lage und parallele Gleitkomponenten der andern zwei Symmetrieebenen (in D_{2h}), oder durch die Lage der zu ihr senkrechten Symmetrieachse und des Symmetriezentrums (in C_{2h}), oder durch Lage und Gleitkomponente der zu ihr senkrechten Symmetrieebene sowie Lage und Schraubungskomponente der zu ihr parallelen Symmetrieachse (in C_{2v}).

Die Lage des Symmetriezentrums ist bestimmt durch Lage und Schraubungskomponente der Symmetrieachse sowie Lage und Gleitkomponente der zu ihr senkrechten Symmetrieebene (in C_{2h}), oder durch Lage und Schraubungskomponenten aller Symmetrieachsen, oder durch die Lage aller Symmetrieebenen und die Schraubungskomponenten aller Symmetrieachsen (in D_{2h}).

Durch Auswertung dieser Gesetzmässigkeiten gelangt man im besondern zu den folgenden Symmetriesätzen über Raumgruppen, die den drei als Beispiel gewählten Punktsymmetriesätzen entsprechen:

a') Das Symmetriezentrum liegt vom Schnittpunkt der Symmetrieebene mit der zu ihr senkrechten Symmetrieachse um den Betrag der halben Schraubungs-

komponente und der halben Gleitkomponente entfernt. Wählt man die Achsenrichtung als c-Richtung und die a-Richtung zur Gleitrichtung, so entstehen die vier Raumgruppen

$$\begin{aligned} 1f_1 + 1f_{2_0} + 1s_{2_0} + 1s'_2 \text{ (SZ in } 0) &= C_{2h}^1 \\ 1f_1 + 1f_{2_0} + 1s_{2_1} \left(\frac{a}{2}\right) + 1s'_2 \text{ (SZ in } \frac{a}{4}) &= C_{2h}^4 \\ 1f_1 + 1f_{2_1} + 1s_{2_0} + 1s'_2 \text{ (SZ in } \frac{c}{4}) &= C_{2h}^2 \\ 1f_1 + 1f_{2_1} + 1s_{2_1} \left(\frac{a}{2}\right) + 1s'_2 \text{ (SZ in } \frac{a+c}{4}) &= C_{2h}^5 \end{aligned}$$

Zu diesen vier $C_{2h}(P)$ treten noch mehrfach-primitive: wählt man I zur Translationsgruppe, so wird f_{2_1} neben f_{2_0} , $s_{2_1} \left(\frac{a+b}{2}\right)$ in $\frac{c}{4}$ neben s_{2_0} , und $s_{2_1} \left(\frac{b}{2}\right)$ neben $s_{2_1} \left(\frac{a}{2}\right)$ um $\frac{c}{4}$ davon entfernt, erzeugt, woraus sich C_{2h}^3 und C_{2h}^6 ergeben.

b') Die zweizählige Symmetrieachse ist von der Schnittlinie der Symmetrieebenen um den Betrag der halben Gleitkomponenten entfernt; ihre Schraubungskomponente ist gleich der Differenz der Gleitkomponenten in der Achsenrichtung. Legt man die Achse in die c-Richtung, so entstehen daraus 10 verschiedene $C_{2v}(P)$:

f_{2_0} ergibt mit den Gleitkomponenten $0/0$ C_{2v}^1 , mit $0/\frac{a}{2}$ oder $\frac{b}{2}$ C_{2v}^4 , mit $\frac{a}{2}/\frac{b}{2}$ C_{2v}^8 , mit $\frac{c}{2}/\frac{c}{2}$ C_{2v}^3 , mit $\frac{a+c}{2}/\frac{b+c}{2}$ C_{2v}^{10} , mit $\frac{c}{2}/\frac{a+c}{2}$ oder $\frac{b+c}{2}$ C_{2v}^6 ; f_{2_1} ergibt mit $0/\frac{c}{2}$ C_{2v}^2 , mit $0/\frac{a+c}{2}$ oder $\frac{b+c}{2}$ C_{2v}^7 , mit $\frac{a}{2}$ oder $\frac{b}{2}/\frac{c}{2}$ C_{2v}^5 , und mit $\frac{a}{2}$ oder $\frac{b}{2}/\frac{b+c}{2}$ oder $\frac{a+c}{2}$ C_{2v}^9 .

Dazu treten 12 weitere Gruppen mit mehrfach-primitiver Elementarzelle, so dass sich die Zahl der zu C_{2v} isomorphen Raumgruppen auf 22 erhöht.

c') Die d-Charaktere der Symmetrieachsen sind voneinander unabhängig und im Raum vertauschbar. Das führt zunächst zu vier Gruppen $D_2(P)$:

$$\begin{aligned} (\text{kein } f_{2_1}) \quad 1f_1 + 1f_{2_0} + 1f_{2_0} + 1f_{2_0} &= D_2^1 \\ (\text{ein } f_{2_1}) \quad 1f_1 + 1f_{2_0} + 1f_{2_0} + 1f_{2_1} &= D_2^2 \\ (\text{zwei } f_{2_1}) \quad 1f_1 + 1f_{2_0} + 1f_{2_1} + 1f_{2_1} &= D_2^3 \\ (\text{alle } f_{2_1}) \quad 1f_1 + 1f_{2_1} + 1f_{2_1} + 1f_{2_1} &= D_2^4 \end{aligned}$$

Hinzufügen eines Symmetriezentrums in 000, in $\frac{1}{4}00$ (mit zyklischer Vertauschung), in $0\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ (mit zyklischer Vertauschung), oder in $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ führt insgesamt zu 16 Gruppen $D_{2h}(P)$:

In D_2^1 sind die drei Achsen bezüglich der zyklischen Vertauschung gleichwertig, so dass aus ihm nur die vier Gruppen D_{2h}^{1-4} entstehen. D_2^2 enthält zwei gleichartige Schnittpunkte von Digyre und Schraubenachse; so gibt es ebenfalls nur zu vier Gruppen D_{2h}^{5-8} Anlass. In D_2^3 gibt es nur einen Schnittpunkt von Digyre und Schraubenachse, und die Schraubenachsenrichtungen sind gleichartig; daher werden zwei der zyklischen Vertauschungen gleich, und es entstehen die sechs Gruppen D_{2h}^{9-14} . In D_2^4 schliesslich schneiden sich die Schraubenachsen überhaupt nicht; je nachdem, ob das Symmetriezentrum auf einer der drei gleichartigen Achsen liegt oder nicht, ergibt sich die Gruppe D_{2h}^{15} oder D_{2h}^{16} . Da noch weitere 12 mehrfach-primitive Gruppen hinzukommen, beträgt die Zahl der zu D_{2h} isomorphen Raumgruppen 28.

Die Erweiterung der Symmetriesätze auf Schwingungssysteme gestaltet sich wieder einfacher, weil die zusätzliche Aussage sich lediglich auf die Rotations-

komponenten bezieht. Die Anti- und Entartungs-Symmetrieelemente schneiden sich ja nach wie vor im Hauptpunkt der Grundsymmetrie. So können ohne weiteres die rotativen Gegenstücke der drei erwähnten Punktsymmetriesätze angegeben werden:

a") Von den drei F_2 -Zyklen sind keiner oder zwei vom Typus F_{2_1} . Das führt zu den vier Schwingungsklassen von C_{2h} , nämlich:

$$\begin{aligned} 1f_1 + 1f_{2_0} + 1s_{2_0} + 1s'_{2_0} &= A_g \\ 1f_1 + 1f_{2_0} + 1s_{2_1} + 1s'_{2_1} &= A_u \\ 1f_1 + 1f_{2_1} + 1s_{2_1} + 1s'_{2_0} &= B_g \\ 1f_1 + 1f_{2_1} + 1s_{2_0} + 1s'_{2_1} &= B_u \end{aligned}$$

b") Dieselbe Forderung wie unter a") führt hier zu den vier Schwingungsklassen von C_{2v} :

$$\begin{aligned} 1f_1 + 1f_{2_0} + 1s_{2_0} + 1s_{2_0} &= A_1 \\ 1f_1 + 1f_{2_0} + 1s_{2_1} + 1s_{2_1} &= A_2 \\ 1f_1 + 1f_{2_1} + 1s_{2_0} + 1s_{2_1} &= B_1 \\ 1f_1 + 1f_{2_1} + 1s_{2_1} + 1s_{2_0} &= B_2 \end{aligned}$$

c") Wiederum dieselbe Forderung wie unter a") und b") führt zunächst zu den vier Schwingungsklassen von D_2 :

$$\begin{aligned} 1f_1 + 1f_{2_0} + 1f_{2_0} + 1f_{2_0} &= A \\ 1f_1 + 1f_{2_0} + 1f_{2_1} + 1f_{2_1} &= B_1 \\ 1f_1 + 1f_{2_1} + 1f_{2_0} + 1f_{2_0} &= B_2 \\ 1f_1 + 1f_{2_1} + 1f_{2_1} + 1f_{2_0} &= B_3 \end{aligned}$$

Daraus lassen sich die 8 Schwingungsklassen von D_{2h} auf einfache Weise ableiten: die vier g-Klassen entstehen durch Multiplikation mit $(f_1 + s'_{2_0})$, die vier u-Klassen durch Multiplikation mit $(f_1 + s'_{2_1})$ nach den Verknüpfungen $f_1 s'_{2_0} = s'_{2_0}$, $f_1 s'_{2_1} = s'_{2_1}$, $f_{2_0} s'_{2_0} = s_{2_0}$, $f_{2_0} s'_{2_1} = s_{2_1}$, $f_{2_1} s'_{2_0} = s_{2_1}$, $f_{2_1} s'_{2_1} = s_{2_0}$.

Diese Beispiele mögen genügend gezeigt haben, wie die Punktsymmetrie, die translative und die rotative Symmetrie durch den Charakterenbegriff auf eine gemeinsame Wurzel zurückgeführt werden.

V. Charaktere für physikalische Eigenschaften

17. Die Anzahl unabhängiger Konstanten einer Eigenschaft

Zur Ausnützung der Symmetriebeziehungen hat man nach W. VOIGT die physikalischen Eigenschaften daraufhin zu untersuchen, was für zwei mathematische Grössen sie miteinander verknüpfen. Je nachdem, ob es sich dabei um Skalare, Vektoren oder Tensoren verschiedener Ordnung handelt, unterscheiden sich ja ihre Transformationseigenschaften.

Im Falle linearer Beziehungen ist allgemein die Anzahl der zur Beschreibung einer Eigenschaft notwendigen Koeffizienten gleich dem Produkt aus den Koeffizientenzahlen der beiden verknüpften Grössen. Durch Symmetrieeigenschaften des Systems wird diese Anzahl aber erniedrigt, indem — bei Forderung der Invarianz (oder des Vorzeichenwechsels) gegenüber den Deckoperationen — ein Teil der Koeffizienten gleich werden, ein anderer Teil verschwinden muss; gelegentlich verbietet die Symmetrie sogar überhaupt das Auftreten einer Eigenschaft.

S. BHAGAVANTAM, D. SURYANARAYANA und T. VENKATARAYUDU (1, 2) haben nun eine elegante gruppentheoretische Methode zur Ermittlung der Anzahlen unabhängiger Koeffizienten für die Eigenschaften der Kristallphysik entwickelt, die im folgenden auf sämtliche dreidimensionalen Punktgruppen und auf einige weitere Eigenschaften ausgedehnt werden soll. Die Einteilung und Bezifferung der verschiedenen Fälle von physikalischen Eigenschaften geschieht nach der zitierten Arbeit (2). Sind die Koeffizienten gegenüber allen Symmetrieeoperationen invariant, so erfolgt die Bezeichnung durch ungestrichene Zahlen; treten bei Operationen II. Art Vorzeichenwechsel auf, so werden gestrichene Zahlen verwendet. In nachstehender Übersicht, die auch Beispiele aus der Kristallphysik enthält, entsprechen so die physikalischen Eigenschaften einer Beziehung zwischen:

- 1 oder 1') Skalar und Skalar (z. B. 1 Dichte, 1' Enantiomorphie)
- 2 oder 2') Skalar und Vektor (z. B. 2 Pyroelektrizität)
- 3 oder 3') Skalar und symm. Tensor (z. B. 3 thermische Ausdehnung, 3' optische Aktivität)
- 3a oder 3a') Vektor und Vektor mit der Zusatzbedingung $c_{ik} = c_{ki}$, wo i, k von 1 bis 3 (z. B. 3a optische, dielektrische, magnetische Polarisation; thermische, elektrische Leitfähigkeit; Thermo-elektrizität)
- 4 oder 4') Skalar und unsymm. Tensor
- 5 oder 5') Vektor und Vektor
- 6 oder 6') Vektor und symm. Tensor (z. B. 6 Piezoelektrizität, elektro-optischer Kerr-Effekt)
- 7 oder 7') Vektor und unsymm. Tensor
- 8a oder 8a') symm. Tensor und symm. Tensor mit $c_{ik} = c_{ki}$, wo i, k von 1 bis 6 (z. B. 8a Elastizität)
- 8 oder 8') symm. Tensor und symm. Tensor (z. B. 8 Photoelastizität)
- 9 oder 9') symm. Tensor und unsymm. Tensor
- 10 oder 10') unsymm. Tensor und unsymm. Tensor

- 11 oder 11') Vektor und Quadrat von symm. Tensor mit $c_{ik} = c_{ki}$, wo i, k von 1 bis 6 (z. B. 11 piezoelektrische Koeffizienten)
- 12 oder 12') symm. Tensor und Quadrat von symm. Tensor mit $c_{ikl} = c_{kil} = c_{ilk} = c_{kli} = \dots$, wo i, k, l von 1 bis 6 (z. B. 12 elastische Koeffizienten)
- 13 oder 13') symm. Tensor und Quadrat von symm. Tensor mit $c_{ik} = c_{ki}$, wo i, k von 1 bis 6 (z. B. 13 photoelastische Koeffizienten).

Die Zahl der unabhängigen Konstanten einer Eigenschaft lässt sich nun berechnen als die Anzahl n_i , wie oft die i -te irreduzible Darstellung in der vollständig reduziblen Darstellung der Punktsymmetriegruppe enthalten ist. Sie ergibt sich zu

$$n_i = \frac{1}{N} \sum_j [h_j \chi_j'(R) \chi_i(R)],$$

worin N die Ordnung der Gruppe, h_j die Zahl der zur j -ten Klasse gehörigen Gruppenelemente, $\chi_j'(R)$ den Charakter der Transformationsmatrix für die Symmetrieoperation R , und $\chi_i(R)$ den Charakter der Operation R in der i -ten irreduziblen Darstellung bedeutet; summiert wird über alle Klassen j .

Alle nötigen Angaben sind in Tabelle 18 zusammengestellt. Die Charaktere $\chi'(R)$, die man im übrigen nicht mit den translativen oder rotativen Charakteren verwechseln darf, sind als Produkte der Spuren von Transformationsmatrizen Klasseneigenschaft, d. h. für alle gleichwertigen Symmetrieoperationen dieselben. Wo drei Vorzeichen angegeben sind, bezieht sich jeweils das obere auf die reine Drehung, das mittlere auf die Drehinversion, und das untere auf die Drehspiegelung um den Winkel φ . Als irreduzible Darstellung wird für die Fälle 1, 2, ... die totalsymmetrische, für die Fälle 1', 2', ... die antisymmetrische Darstellung verwendet, so dass die Charaktere $\chi_i(R)$ den Wert 1 bzw. ± 1 annehmen. Es sei noch erwähnt, dass für die in kristallographischen Gruppen ausschliesslich auftretenden Operationen der Ordnungen 1, 2, 3, 4 und 6 sämtliche Charaktere χ' ganzzahlig werden.

Sofern nicht wie in den Fällen 3a, 8a, 11, 12 und 13 besondere Zusatzbedingungen an die Tensoren gestellt werden, lassen sich übrigens die Charaktere der Tabelle 18 auf eine einfache Formel bringen. Auf die Verknüpfung zweier Tensoren der Grade g und g' , wovon s symmetrisch sind, bezieht sich nämlich der Charakter

$$\chi' = \sum_{k=0}^{(g+g')} \left[(\pm 1)^k \binom{g+g'-s}{k} (2 \cos \varphi)^{(g+g'-k)} \right],$$

wobei für reine Drehungen das obere und für Drehspiegelungen das untere Vorzeichen zu nehmen ist. Die in der Formel auftretenden Grössen $g+g'$ und $g+g'-s$

Tabelle 18. Charaktere für physikalische Eigenschaften

Fall	χ'	$\overline{\chi'}$	χ_i	n_i max. min.	isotrop $\frac{2\pi}{\varphi} \geq$
1	1	1	1	1	1
1'			$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 1$	1 (1)	
2	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 2 \cos \varphi + 1$	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 1$	1	3 (1)	2
2'			$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 1$	3 (1)	
3	$4 \cos^2 \varphi + 2 \cos \varphi$	2	1	6	3
3'			$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 1$	6 (1)	
3a			1	6	
3a'			$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 1$	6 (1)	
4			1	9	
4'	$4 \cos^2 \varphi + 4 \cos \varphi + 1$	3	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 1$	9 (1)	
5			1	9	
5'			$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 1$	9 (1)	
6	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 8 \cos^3 \varphi + 8 \cos^2 \varphi + 2 \cos \varphi$	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 4$	1	18 (1)	4
6'			$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 1$	18 (1)	
7	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 8 \cos^3 \varphi + 12 \cos^2 \varphi + 6 \cos \varphi + 1$	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 7$	1	27 (1)	
7'			$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 1$	27	
8a	$16 \cos^4 \varphi + 8 \cos^3 \varphi - 4 \cos^2 \varphi + 1$	5	1	21	
8a'			$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 1$	21 (1)	
8	$16 \cos^4 \varphi + 16 \cos^3 \varphi + 4 \cos^2 \varphi$	8	1	36	
8'			$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 1$	36 (1)	
9	$16 \cos^4 \varphi + 24 \cos^3 \varphi + 12 \cos^2 \varphi + 2 \cos \varphi$	12	1	54	5
9'			$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 1$	54 (1)	
10	$16 \cos^4 \varphi + 32 \cos^3 \varphi + 24 \cos^2 \varphi + 8 \cos \varphi + 1$	19	1	81	
10'			$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 1$	81 (1)	
11	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 32 \cos^5 \varphi + 32 \cos^4 \varphi + 4 \cos^2 \varphi + 2 \cos \varphi + 1$	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 11$	1	63 (1)	6
11'			$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 1$	63 (1)	
12	$64 \cos^6 \varphi + 32 \cos^5 \varphi - 48 \cos^4 \varphi - 8 \cos^3 \varphi + 16 \cos^2 \varphi$	10	1	56	
12'			$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 1$	56 (1)	
13	$64 \cos^6 \varphi + 64 \cos^5 \varphi - 8 \cos^3 \varphi + 4 \cos^2 \varphi + 2 \cos \varphi$	22	1	126	7
13'			$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 1$	126 (1)	

werden dann für den Fall 1 0 und 0, für 2 1 und 1, für 3 2 und 1, für 4, 5 2 und 2, für 6 3 und 2, für 7 3 und 3, für 8 4 und 2, für 9 4 und 3, und für 10 4 und 4. Das abweichende Verhalten der übrigen Fälle kommt schon in den negativen Koeffizienten eines Teils der Cosinuspotenzen zum Ausdruck.

Aus den bestimmten Integralen

$$\int_0^{\pi/2} \cos^{2n} x dx = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2n-1)}{2 \cdot 4 \cdot 6 \dots 2n}, \quad \int_0^{\pi/2} \cos^{2n+1} x dx = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{2 \cdot 4 \cdot 6 \dots 2n}{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2n+1)}$$

erhält man die Mittelwerte über den ganzen Bereich von 0 bis 2π zu

$$\overline{\cos^{2n} x} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \cos^{2n} x dx, \quad \overline{\cos^{2n+1} x} = 0, \quad \text{insbesondere}$$

$$\overline{\cos x} = 0, \quad \overline{\cos^2 x} = \frac{1}{2}, \quad \overline{\cos^3 x} = 0, \quad \overline{\cos^4 x} = \frac{3}{8}, \quad \overline{\cos^5 x} = 0, \quad \overline{\cos^6 x} = \frac{15}{48}.$$

Daraus ergeben sich die in Tabelle 18 unter $\overline{\chi'}$ aufgeführten Mittelwerte der Charaktere. Für genügend grosse m darf nun die Charakterensumme für alle zu einer m -zähligen Achse gehörigen Operationen (einschliesslich der identischen Drehung um 2π) gleich dem Produkt aus Mittelwert des Charakters und Zähligkeit gesetzt werden:

$$\sum_{q=1}^m \chi' \left(\frac{2\pi q}{m} \right) = m \overline{\chi'}.$$

Das ist definitionsgemäss bei zylindrischer Symmetrie mit $m = \infty$, tatsächlich aber schon bei endlichen $m > r$ zulässig, wo r den höchsten im Polynom des Charakters auftretenden $\cos$ -Exponenten bedeutet. Da eine Symmetrieachse von entsprechender Zähligkeit sich bezüglich der Charaktere und damit auch der Konstantenzahlen gleich verhält wie eine Zylinderachse, werden bei zunehmender Achsenzähligkeit für die Eigenschaften 1 und 1' Monogyren, 2 und 2' Digyren, 3 bis 5' Triggyren, 6 bis 7' Tetraggyren, 8a bis 10' Pentaggyren, 11 und 11' Hexaggyren, 12 bis 13' Heptaggyren erstmals zu Achsen der Isotropie. (Tabelle 18, Spalte rechts aussen.)

Nun soll noch nachgewiesen werden, dass das zur Ermittlung der isotropen Achsenzähligkeit eingeschlagene Verfahren wirklich zulässig ist. Dazu genügt es offenbar, den folgenden Satz zu beweisen:

Die durch die Zähligkeit dividierte Summe der p -ten Potenzen aller zu den Drehungen einer Symmetrieachse gehörigen Cosinuswerte hängt nicht mehr von der Zähligkeit ab, sobald diese grösser als p wird; sie wird dann gleich dem Mittelwert der Funktion, wie das ja bei einer unendlichzähligen Achse der Fall ist.

Es gilt nämlich

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \cos^p \frac{k}{n} 2\pi &= \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n [\frac{1}{2} (e^{k 2\pi i/n} + e^{-k 2\pi i/n})]^p \\
 &= \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \left[\frac{1}{2^p} \sum_{j=0}^p \binom{p}{j} \cdot e^{(p-j)k 2\pi i/n} e^{-j k 2\pi i/n} \right] \\
 &= \frac{1}{2^p n} \sum_{j=0}^p \binom{p}{j} \sum_{k=1}^n e^{(p-2j)k 2\pi i/n} \\
 &= \frac{1}{2^p n} \sum_{j=0}^p \binom{p}{j} \left[e^{(p-2j) 2\pi i/n} \cdot \frac{e^{(p-2j) 2\pi i} - 1}{e^{(p-2j) 2\pi i/n} - 1} \right].
 \end{aligned}$$

Für $n > p$ verschwinden alle Summanden einzeln, mit Ausnahme des nur bei geradem p auftretenden Gliedes mit $2j = p$; dieses wird gleich $\binom{p}{\frac{1}{2}p} n$. Daher verschwindet der ganze Ausdruck für $p \equiv 1 \pmod{2}$, und für $p \equiv 0 \pmod{2}$ wird er zu $\frac{1}{2^p} \binom{p}{\frac{1}{2}p} = \frac{p!}{2^p (\frac{1}{2}p)! (\frac{1}{2}p)!} = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (p-1) 2^{\frac{1}{2}p} (\frac{1}{2}p)!}{2^{\frac{1}{2}p} 2^{\frac{1}{2}p} (\frac{1}{2}p)! (\frac{1}{2}p)!} = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (p-1)}{2 \cdot 4 \cdot 6 \dots p}$, also in jedem Falle zum Mittelwert $\cos^p x$. Damit ist gleichzeitig der auf S. 89 erwähnte Satz als Spezialfall für $p = 2$ bewiesen.

Wie wirksam Symmetrieeigenschaften die Konstantenzahlen n_i heruntersetzen und dadurch die Beschreibung physikalischer Eigenschaften im Sinne des Abschnitts I vereinfachen können, geht schon aus einem Vergleich der Extremzahlen in Tabelle 18 hervor. Der Maximalwert gilt für den symmetriellosen Fall, und ein eingeklammerter Minimalwert bedeutet, dass die Eigenschaft nicht bei allen Symmetrien möglich ist. Das Ergebnis der Berechnung für alle denkbaren dreidimensionalen Punktgruppen ist schliesslich in Tabelle 19 gegeben. Dort steht n für gerade, p für ungerade Zahlen; die Konstantenzahl 0 erscheint dann, wenn die betreffende Eigenschaft gar nicht auftritt, weil sie mit der Symmetrie unvereinbar wäre.

Die Tabelle 19 offenbart mannigfache Zusammenhänge, von denen einige herausgegriffen seien. So kann man etwa die Eigenschaften der Fälle 1, 2, ... als Eigenschaften I. Art, jene der Fälle 1', 2', ... als Eigenschaften II. Art bezeichnen. Dann zeigt sich, dass bei ungerader Minimalzähligkeit einer Achse der Isotropie die Eigenschaften I. Art zentrosymmetrisch, diejenigen II. Art dagegen azentrisch, d. h. mit einem Symmetriezentrum unvereinbar sind; bei gerader Minimalzähligkeit sind umgekehrt die Eigenschaften II. Art zentrosymmetrisch und diejenigen I. Art azentrisch. Eine Sonderstellung nehmen darüberhinaus der symmetrieunabhängige Fall 1 und der mit gar keinen Operationen II. Art verträgliche Fall 1' ein. Oft werden die physikalischen Eigenschaften geradezu nach den entsprechenden mathematischen Grössen als unge-

richtete (skalare) und gerichtete (vektorielle, tensorielle Eigenschaften erster und höherer Ordnung) bezeichnet, wobei weiter zwischen skalaren (Fall 1) und pseudoskalaren (Fall 1'), zwischen polar-vektoriellen (Fall 2) und axial-vektoriellen (Fall 2') Eigenschaften usf. unterschieden werden kann.

Auch von der höchsten Symmetrie K_h können die Eigenschaften der Fälle 1, 3, 3a, 4, 5, 7', 8a, 8, 9, 10, 12 und 13 nicht zum Verschwinden gebracht werden. Das sind aber gerade alle zentrosymmetrischen Eigenschaften mit Ausnahme der Fälle 2', 6' und 11', welche nicht mehr auftreten, sobald mehr als eine Achse der Isotropie vorhanden ist. Ebenfalls ist aus der Tabelle ersichtlich, wie für die Betrachtung zentrosymmetrischer Eigenschaften die wirteligen Symmetriesysteme und das kubische System in je zwei Untersysteme zerfallen. Wie bereits auf S. 89 ausgeführt wurde, nennt man sie para- und holo-n-gonal bzw. -kubisch, je nachdem ob ihre Gruppen bei allfälligem Hinzufügen eines Symmetrie-zentrums die Paramorphie oder die Holoedrie ergeben. So gliedern sich ja die 32 Kristallklassen in die 11 zentrosymmetrischen Obergruppen, die in der Röntgenkristallographie unter dem Namen der „Laue-Klassen“ bekannt sind. Damit nun ein System sich bezüglich einer Eigenschaft isotrop verhält, muss es für $r=1$ mindestens orthorhombische Symmetrie, für $r=2$ mindestens parakubische, für $r=3$ mindestens holokubische, für $r=4$ oder 5 mindestens ikosaedrische, und für $r=6$ Kugelsymmetrie besitzen; dabei bedeutet r wieder den höchsten Exponenten im Charakterenpolynom.

18. Anwendung der Symmetrielehre auf Moleküle und Kristalle

Die Ausnützung von Symmetriebeziehungen zur Beschreibung der räumlichen Anordnung von Teilchensystemen, wie sie Moleküle und Kristalle ja darstellen, zieht sich als Leitgedanke durch alle bisherigen Betrachtungen; als „geometrische Kristallographie“ bildet sie ein Hauptthema der kristallographischen Literatur. Neben sie tritt nach dem vorhergehenden Abschnitt die Anwendung der Symmetrielehre auch auf die physikalischen Eigenschaften solcher Systeme. Sie fällt unter den Begriff der „physikalischen Kristallographie“ und befasst sich mit dem geometrischen Anteil physikalischer Grössen, der durch die Symmetrie der Anordnung allein beeinflusst wird.

Die Anisotropie einer gerichteten Eigenschaft kommt ja schon in ihrer Eigensymmetrie, d.h. in den Symmetrieeigenschaften der Bezugsflächen, zum Ausdruck. Soll einem System eine Eigenschaft zu-

kommen, so darf jedenfalls die Punktsymmetrie des Systems nicht höher sein als die Symmetrie der Eigenschaft; das kann zur Spezialisierung der Bezugsflächen führen, wie etwa nach der Reihe: dreiachsiges Ellipsoid—Rotationsellipsoid—Kugel. Ist aber die Symmetrie des Systems niedriger, dann können für das „Einpassen“ der Bezugsflächen in das symmetriegerechte Koordinatensystem Freiheitsgrade auftreten, welche sich als Lagendispersion bemerkbar machen können und naturgemäss die Anzahl der zur Beschreibung erforderlichen Konstanten erhöhen. Wenn sich verschiedene Punktsymmetriegruppen in dieser Hinsicht gleich verhalten, fallen sie zu den schon aus Tabelle 19 ersichtlichen Obergruppen mit einheitlicher Konstantenzahl zusammen.

Die Tabelle 20 gibt diese Verhältnisse noch übersichtlicher wieder. Unter a) sind die höchsten mit einer Eigenschaft verträglichen Punktsymmetrien angegeben. Die Spalte b) enthält die Anzahl sämtlicher, die Spalte c) dagegen die Anzahl der kristallographischen Punktsymmetrie-Obergruppen mit gleicher Konstantenzahl. Unter d) schliesslich sind die Höchstsymmetrien der Obergruppen mit nichtverschwindender Konstantenzahl zusammengestellt, und zwar in der Reihenfolge abnehmender Konstantenzahlen, d. h. wachsender Symmetrie. Dabei ist zu beachten, dass sich die Obergruppen aus den angegebenen Höchstsymmetrien und allen ihren Untergruppen zusammensetzen, die nicht schon in einer andern angegebenen Gruppe von geringerer Symmetrie enthalten sind; gehören mehrere Höchstsymmetrien derselben Obergruppe an, so stehen sie in einer gemeinsamen Klammer.

Um sowohl den Gebrauch der Tabellen wie die Tragweite der symmetriebedingten Aussagen zu erläutern, sei als Beispiel die Eigenschaft der (optischen, dielektrischen oder magnetischen) Polarisation herausgegriffen. Sie verknüpft zwei Vektoren mit der Zusatzbedingung $c_{ik} = c_{ki}$ und fällt daher unter den Typ 3a mit den Charakteren $\chi_i = 1$, $\chi' = 4\cos^2\varphi + 2\cos\varphi$ gemäss Tabelle 18. Derselben Tabelle entnimmt man weiter, dass die Zahl der zur Beschreibung notwendigen unabhängigen Konstanten sich je nach der Symmetrie zwischen 1 und 6 bewegt, und dass jede Symmetrieachse mit einer Zähligkeit ≥ 3 Achse der Isotropie ist. Die Tabelle 19 gibt Aufschluss über die einzelnen, den verschiedenen Punktsymmetriegruppen zugeordneten Konstantenzahlen; sie bestätigt die Aussagen von S. 108, dass nämlich die betrachtete Eigenschaft auch bei der höchstmöglichen Punktsymmetrie K_h vorhanden ist, und dass sich, weil der höchste Exponent im Polynom von χ' 2 beträgt, die Punktgruppen von mindestens parakubischer Symmetrie isotrop verhalten. Nach Tabelle 20 schliesslich zerfallen sowohl sämtliche wie die kristallographischen Punktgruppen bezüglich der Eigenschaft in fünf Obergruppen mit einheitlicher Konstantenzahl, die durch die Höchstsymmetrien C_i , C_{2h} , D_{2h} , $D_{\infty h}$ und K_h gekennzeichnet sind. Bei verschiedenen Werten wäre natürlich die Anzahl von Spalte b) auf Moleküle und die Anzahl von Spalte c) auf Kristalle anzuwenden.

Tabelle 20. Obergruppen für physikalische Eigenschaften

Fall	a)	b)	c)	d)
1	K_h	1	1	K_h
1'	K	2	2	K
2	$C_{\infty v}$	4	4	$C_1, C_s, C_{\infty v}$
2'	$C_{\infty h}$	3	3	$C_i, C_{\infty h}$
3	K_h	5	5	$C_i, C_{2h}, D_{2h}, D_{\infty h}, K_h$
3'	D_{2d}, K	6	6	$C_1, C_2, D_2, (C_s, S_4, D_{\infty}), (D_{2d}, K)$
3a	K_h	5	5	$C_i, C_{2h}, D_{2h}, D_{\infty h}, K_h$
3a'	D_{2d}, K	6	6	$C_1, C_2, D_2, (C_s, S_4, D_{\infty}), (D_{2d}, K)$
4	K_h	5	5	$C_i, C_{2h}, (D_{2h}, C_{\infty h}), D_{\infty h}, K_h$
4'	$D_{2d}, C_{\infty v}, K$	7	7	$C_1, C_2, C_s, (D_2, C_{\infty}), (C_{2v}, S_4, D_{\infty}), (D_{2d}, C_{\infty v}, K)$
5	K_h	5	5	$C_i, C_{2h}, (D_{2h}, C_{\infty h}), D_{\infty h}, K_h$
5'	$D_{2d}, C_{\infty v}, K$	7	7	$C_1, C_2, C_s, (D_2, C_{\infty}), (C_{2v}, S_4, D_{\infty}), (D_{2d}, C_{\infty v}, K)$
6	$D_{3h}, C_{\infty v}, D_{\infty}, T_d$	10	10	$C_1, C_s, C_2, C_3, C_{2v}, (C_{3v}, S_4, C_{\infty}), (D_2, C_{\infty v}), (D_{2d}, D_{3h}, C_{3h}), (D_{3h}, D_{\infty}, T_d)$
6'	$D_{\infty h}, T_h$	8	8	$C_1, C_{2h}, C_{3i}, C_{\infty h}, D_{2h}, D_{3d}, (D_{\infty h}, T_h)$
7	$D_{3h}, C_{\infty v}, T_d, K$	12	12	$C_1, C_s, C_2, C_3, (C_{2v}, C_{\infty}), (D_2, S_4), C_{3v}, (D_3, C_{\infty v}), (D_{2d}, D_{\infty}), (C_{3h}, T), (D_{3d}, T_d, K)$
7'	K_h	9	9	$C_i, C_{2h}, C_{3i}, C_{\infty h}, D_{2h}, D_{3d}, D_{\infty h}, T_h, K_h$
8a	K_h	8	7	$C_i, C_{2h}, D_{2h}, (C_{3i}, C_{4h}), (D_{3d}, D_{4h}), D_{\infty h}, O_h, K_h$
8a'	$D_{2d}, D_{3h}, D_{4d}, K$	12	12	$C_1, C_2, D_2, C_s, (C_3, C_4), (D_3, D_4), D_{\infty}, C_{2v}, (D_{2d}, O), (C_{3h}, S_8, K), (D_{3h}, D_{4d})$
8	K_h	10	9	$C_i, C_{2h}, (D_{2h}, C_{3i}), C_{4h}, (D_{3d}, C_{\infty h}), D_{4h}, D_{\infty h}, T_h, O_h, K_h$
8'	$D_{3h}, D_{4d}, C_{\infty v}, T_d, K$	14	14	$C_1, C_2, C_s, (D_2, C_3), (C_4, S_4), (C_{2v}, D_3, C_{\infty}), D_4, D_{\infty}, D_{2d}, (C_{3v}, C_{3h}, T), (C_{4v}, O), (S_8, D_{3h}, C_{\infty v}, K), (D_{4d}, T_d)$
9	K_h	12	11	$C_i, C_{2h}, C_{3i}, D_{2h}, C_{4h}, C_{\infty h}, D_{3d}, D_{4h}, D_{\infty h}, T_h, O_h, K_h$
9'	$D_{3h}, D_{4d}, C_{\infty v}, T_d, K$	17	16	$C_1, C_2, C_s, C_3, D_2, (C_4, S_4), C_{2v}, C_{\infty}, D_3, (C_{3v}, D_4), (D_{2d}, D_{\infty}), (C_{3h}, C_{4v}), (C_{\infty v}, T), (D_{3d}, O), (S_8, T_d, K), D_{4d}$
10	K_h	11	10	$C_i, C_{2h}, C_{3i}, (D_{2h}, C_{4h}), C_{\infty h}, D_{3d}, D_{4h}, D_{\infty h}, T_h, O_h, K_h$
10'	$D_{3h}, D_{4d}, C_{\infty v}, T_d, K$	19	17	$C_1, C_2, C_s, C_3, (D_2, C_4), (C_{2v}, S_4), C_{\infty}, D_3, C_{3v}, D_4, (C_{4v}, D_{2d}, D_{\infty}), C_{\infty v}, C_{3h}, T, (D_{3h}, O), (T_d, K), S_8, D_{4d}$
11	$D_{3h}, D_{4d}, D_{5h}, C_{\infty v}, D_{\infty}, T_d, O$	20	18	$C_1, C_s, C_2, C_3, C_{2v}, C_4, S_4, (C_{3v}, C_5), D_2, C_{\infty}, (C_{3h}, C_{4v}), C_{5v}, (D_3, C_{\infty v}), D_{2d}, (D_{3h}, D_4), (S_8, D_5, T), (D_{\infty}, T_d), (C_{5h}, D_{4d}), (D_{5h}, O)$
11'	$D_{\infty h}, O_h$	13	11	$C_1, C_{2h}, C_{3i}, C_{4h}, C_{5i}, D_{2h}, C_{\infty h}, D_{3d}, D_{4h}, (D_{5d}, T_h), D_{\infty h}, O_h$
12	K_h	12	9	$C_i, C_{2h}, (D_{2h}, C_{3i}), C_{4h}, D_{3d}, (D_{4h}, C_{5i}, C_{6h}), (D_{5d}, D_{6h}, C_{\infty h}), D_{\infty h}, T_h, O_h, I_h, K_h$
12'	$D_{3h}, D_{4d}, D_{5h}, D_{6d}, C_{\infty v}, T_d, K$	16	13	$C_1, C_2, C_s, (D_2, C_3), (C_4, S_4), D_3, (C_{2v}, D_4, C_5, C_6), (D_5, D_6, C_{\infty}), D_{\infty}, (D_{2d}, C_{3h}, T), (C_{3v}, S_8, O), (D_{3h}, C_{4v}, I), (D_{4d}, K), (C_{5v}, C_{5h}, C_{6v}, S_{12}, T_d), (D_{5h}, D_{6d}, C_{\infty v})$
13	K_h	15	11	$C_i, C_{2h}, C_{3i}, D_{2h}, C_{4h}, (D_{3d}, C_{5i}), C_{6h}, (D_{4h}, C_{\infty h}), D_{5d}, D_{6h}, D_{\infty h}, T_h, O_h, I_h, K_h$
13'	$D_{3h}, D_{4d}, D_{5h}, D_{6d}, C_{\infty v}, T_d, K$	25	21	$C_1, C_2, C_s, C_3, D_2, (C_4, S_4), C_{2v}, (D_3, C_5), C_6, (D_4, C_{\infty}), (C_{3h}, D_5), (D_{2d}, D_6), (C_{3v}, D_{\infty}), T, (C_{4v}, S_8), (D_{3h}, O), C_{5v}, C_{6v}, (D_{4d}, C_{\infty v}), I, (C_{5h}, T_d), K, (D_{5h}, S_{12}), D_{6d}$

Man sieht, dass mit dem Zerfall der Mannigfaltigkeit in die Obergruppen das Problem der Vieldeutigkeit von physikalischen Aussagen bezüglich der Struktur angeschnitten wird. Es kann sich hier allerdings nicht darum handeln, die einzelnen Konstantenzahlen anschaulich zu deuten; zwar liesse sich damit in manchen Fällen die Vieldeutigkeit wenigstens einschränken. Ein paar abschliessende Betrachtungen mögen hingegen der Anwendung auf molekulare Systeme gelten.

Die eben vorgenommene Erweiterung der darstellungstheoretischen Methode von S. BHAGAVANTAM und D. SURYANARAYANA auf nichtkristallographische Punktgruppen führt ja über die Kristallphysik, für die sie zunächst gedacht war, hinaus. Die völlig analogen Aussagen der Theorie über die physikalischen Eigenschaften von Molekülen ergeben sich indessen zwanglos. Symmetriebetrachtungen drängen sich in der Molekularphysik um so eher auf, als sie sich sowohl bezüglich der Struktur wie der Eigenschaften im Rahmen dreidimensionaler Punktgruppen halten; der Schritt vom Diskontinuum zum phänomenologischen Scheinkontinuum braucht gar nicht erst vollzogen zu werden. Dass sich die ganze Forschungsrichtung doch vor allem an der Kristallphysik entwickelt hat, dürfte seinen Grund einmal in der makroskopischen Augenfälligkeit der Kristallsymmetrie und in ihrer Bearbeitung durch die Kristallographie haben, zudem aber wohl in der relativen Einfachheit der wichtigsten Moleküleigenschaften, deren Symmetrie sich meist ohne mathematischen Aufwand qualitativ übersehen lässt. Fragestellungen wie etwa nach dem Auftreten enantiomorpher Formen oder nach der Polarität (Fälle 1' und 2) wirken allerdings trivial, doch besteht durchaus die Möglichkeit, dass auch bei den Molekülen komplexere Eigenschaften Bedeutung gewinnen könnten. In diesem Sinne dürfen gerade die Auswahlregeln der Schwingungsspektren als molekularphysikalisches Beispiel angeführt werden.

Nach Abschnitt 13 setzt die Beobachtbarkeit einer Grundschiwingung im Ultrarotspektrum eine Veränderung des elektrischen Moments, und im Raman-effekt eine Veränderung des Polarisierbarkeitstensors voraus. Um die in (14) eingeführten Bezeichnungen zu gebrauchen, handelt es sich daher bei den die Auswahlregeln bestimmenden Grössen c und c' um nichts anderes als um die Charaktere χ' der Fälle 2 und 3a gemäss Tabelle 18. Der Gedanke liegt nun nahe, die Auswahlregeln unmittelbar durch Anwendung der Tabellen 19 und 20 auf die — in der zitierten Arbeit (14) und auch schon bei P. NIGGLI (23) vollständig angegebenen — Restsymmetrien der Schwingungsformen ableiten zu wollen. Da indessen die Veränderung von Vektor- oder Tensorkomponenten nicht an eine Änderung der Konstantenzahl gebunden ist, führt dieser Weg kaum weiter als zu einigen trivialen Aussagen wie etwa über die Ultrarot-Inaktivität der totalsymmetrischen Schwin-

gungen unpolarer Moleküle. Der im Abschnitt 12 geforderte „Erhaltungssatz der Symmetrie“ lässt sich nun in der Form aussprechen, dass gleichwertige Operationen gleichwertig bleiben müssen, oder mit andern Worten, dass die Klassenzugehörigkeit der Operationen in der Grundsymmetrie gegenüber allen Deformationen invariant ist. Das hat zur Folge, dass als Restsymmetrien nur Normalteiler der Grundsymmetrie in Frage kommen; wie sich durch Symmetriesätze erklären lässt, tritt aber nicht jeder Normalteiler tatsächlich als Restsymmetrie in Erscheinung. Wenn schliesslich die Gesamtheit der Restsymmetrien auch gegeben ist, so steht sie doch in keiner eindeutigen Beziehung zu den Transformationseigenschaften der Komponenten von elektrischem Moment und Polarisierbarkeit, die etwa von J. E. ROSENTHAL und G. M. MURPHY (31) untersucht wurden. Eine erschöpfende Beschreibung der Verhältnisse liefert die Restsymmetrie eben erst in Verbindung mit der Grundsymmetrie, aus der sie hervorgegangen ist. Daher gehen auch die rotativen Charaktere χ_{rot} in die Auswahlregeln ein; die Formeln lauten nach (14)

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \sum_j [h_j (\chi_{\text{rot}} \chi_2')_j] &\begin{cases} < 0 & \text{für ultrarot-inaktive Schwingungen} \\ \neq 0 & \text{für ultrarot-aktive Schwingungen} \end{cases} \\ \frac{1}{N} \sum_j [h_j (\chi_{\text{rot}} \chi_{3a}')_j] &\begin{cases} < 0 & \text{für raman-inaktive Schwingungen} \\ \neq 0 & \text{für raman-aktive Schwingungen,} \end{cases} \end{aligned}$$

worin χ_2' für e und χ_{3a}' für e' geschrieben ist. Demgegenüber enthält die Formel von S. 101 keine rotativen Charaktere.

Diese Beispiele mögen gezeigt haben, wie sich die Bedeutung „kristallphysikalischer“ Gedankengänge auch auf die Molekularphysik erstreckt. So erscheinen Moleküle und Kristalle als ein geschlossenes Anwendungsgebiet der Symmetrietheorie; und die Darstellungstheorie öffnet ihr ein weites Feld.

Schrifttum

1. S. BHAGAVANTAM und T. VENKATARAYUDU, Theory of Groups and its Application to Physical Problems, Waltair 1948.
2. S. BHAGAVANTAM und D. SURYANARAYANA, Acta cryst. **2** (1949) 21.
3. E. BRANDENBERGER, Angewandte Kristallstrukturlehre, Berlin 1938.
4. M. J. BUEGER, X-Ray Crystallography, New York 1942.
5. J. J. BURCKHARDT, Die Bewegungsgruppen der Kristallographie, Basel 1947.
6. H. S. M. COXETER, Regular Polytopes, London 1948.
7. W. v. ENGELHARDT, Studium generale **2** (1949) 203.
8. H. HEESCH, Z. Krist. **71** (1929) 95, **72** (1929) 177, **73** (1930) 325.
9. C. HERMANN, Z. Krist. **68** (1928) 257, **69** (1928/29) 226, 250, 533.
10. G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, New York 1945.
11. Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Berlin 1935.
12. H. A. JAHN und E. TELLER, Proc. Royal Soc. **161** (1937) 220.

13. E. MÜLLER, Diss. Zürich 1944.
14. A. NIGGLI, Schweiz. Min. Petr. Mitt. **31** (1951) 484.
15. A. NIGGLI und P. NIGGLI, ZAMP **2** (1951) 217, 311.
16. P. NIGGLI, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums, Leipzig 1919.
17. — Z. Krist. **60** (1924) 283, **63** (1926) 255.
18. — Kristallographische und strukturtheoretische Grundbegriffe, in Wien-Harns, Hdb. d. Experimentalphysik, Bd. 7/I, Leipzig 1928.
19. — Lehrbuch der Mineralogie und Kristallchemie, 3. Aufl., Berlin 1941.
20. — Grundlagen der Stereochemie, Basel 1945.
21. — Exper. **2** (1946) 336.
22. — Helv. **29** (1946) 991, **30** (1947) 1562.
23. — Helv. **32** (1948/49) 770, 913, 1453.
24. — Acta cryst. **2** (1949) 263, **3** (1950) 429, **4** (1951) 190.
25. — ZAMP **1** (1950) 71.
26. P. NIGGLI und W. NOWACKI, Z. Krist. **91** (1935) 321.
27. W. NOWACKI, Z. Krist. **86** (1933) 19.
28. — Schweiz. Min. Petr. Mitt. **30** (1950) 147.
29. G. POLYA, Z. Krist. **60** (1924) 278.
30. — Acta math. **68** (1937) 145.
31. J. E. ROSENTHAL und G. M. MURPHY, Rev. mod. Phys. **8** (1936) 317.
32. A. SCHÖNFLIES, Theorie der Kristallstruktur, 2. Aufl., Berlin 1923.
33. F. SEITZ, Z. Krist. **88** (1934) 433, **90** (1935) 289, **91** (1935) 336, **94** (1936) 100.
34. A. SPEISER, Die Theorie der Gruppen endlicher Ordnung, 3. Aufl., Berlin 1937.
35. L. WEBER, Z. Krist. **70** (1929) 309.
36. K. WEISSENBERG, Z. Krist. **62** (1925) 13.
37. E. WIGNER, Nachr. Ges. d. Wiss. Göttingen 1930.
38. K. L. WOLF, Studium generale **2** (1949) 213.
39. R. W. G. WYCKOFF, The Analytical Expression of the Results of the Theory of Space Groups, Washington 1930.
40. W. H. ZACHARIASEN, Theory of X-Ray Diffraction in Crystals, New York 1945.

Curriculum vitae

Als Bürger von Gräsch (Graubünden) wurde ich, Alfred Theophil Niggli, am 1. April 1922 in Zürich geboren. Nach der städtischen Primarschule besuchte ich das kantonale Gymnasium in Zürich und erhielt 1940 das Maturitätszeugnis (Typ B). In der Folge hatte ich insgesamt dreieinhalb Jahre Militärdienst zu leisten. 1942 bis 1948 war ich an der Universität Zürich immatrikuliert. 1947—1949 arbeitete ich als Assistent am Institut für allgemeine Metallkunde der ETH; seither bin ich Assistent am Mineralogisch-petrographischen Institut der Universität und der ETH, wo auch die vorliegende Arbeit unter der Leitung von Herrn Prof. P. Niggli entstanden ist.

Vorlesungen hörte ich zur Hauptsache bei den Herren Professoren E. Brandenberger, J. J. Burckhardt, C. Burri, K. Clusius, W. Epprecht, B. Flaschenträger, R. Fueter, H. v. Halban, P. Karrer, E. Meyer, P. Niggli, R. L. Parker, H. Schmid, G. Schwarzenbach, G. Wentzel, K. Wieland und R. Wizinger.

